

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física Aplicada III
(Electricidad y Electrónica)



TESIS DOCTORAL

**Respuesta infrarroja en silicio mediante implantación iónica de
metales en transición**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Eric García Hemme

Directores

Germán González Díaz
Perla Wahnón Benarroch

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física Aplicada III



RESPUESTA INFRARROJA EN SILICIO MEDIANTE IMPLANTACIÓN IÓNICA DE METALES DE TRANSICIÓN

Memoria que presenta
D. ERIC GARCÍA HEMME

Para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

Directores: Dr. D. GERMÁN GONZÁLEZ DÍAZ
Dra. Dña. PERLA WAHNÓN BENARROCH

Madrid, mayo de 2015

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Quisiera aprovechar estas líneas para agradecer a todas aquellas personas que directa o indirectamente me han ayudado a llevar a buen puerto esta tesis.

A Germán González Díaz, mi director de tesis, por dedicarme incontables horas discutiendo y generando juntos muchas de las ideas plasmadas en esta tesis. También por enseñarme infinidad de aspectos de la física experimental y la electrónica. Su dedicación, pasión por la investigación y espíritu crítico me han servido de inspiración.

A Perla Wahnón Benarroch, mi directora de tesis, que sin su apoyo y colaboración nunca habría podido realizar esta tesis. Gracias por transmitirme los fundamentos teóricos de los materiales de banda intermedia.

A Javier Olea Ariza, incansable compañero de viaje y amigo durante toda la tesis. Le quiero agradecer todos sus consejos, ideas, críticas y discusiones que le han aportado mucho a este trabajo.

A Ignacio Mártel, por todos sus consejos y por servirme de ejemplo a la hora de transmitir ideas y conceptos complicados de manera sencilla y accesible. A Álvaro del Prado, por su siempre dispuesta predisposición a comentar los resultados científicos y a sus certeras reflexiones que me han hecho mejorar continuamente mi investigación. A Enrique San Andrés, por enseñarme los aspectos de la tecnología microelectrónica y de la simulación de procesos tecnológicos que he podido aprovechar en esta tesis. A Marián Pampillón, Rodrigo García, Daniel Montero, Pedro Feijoo... en definitiva a todos mis compañeros del grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica, los que están y los que se fueron, gracias por enseñarme todo lo que sé a nivel científico y por poder consideraros entre mis amigos.

No quiero olvidarme de David Pastor, quien me introdujo en el mundo de la investigación en los materiales de banda intermedia y me enganchó. También por la formidable semana pasada en Boston enseñándome tantos sitios geniales.

También quisiera tener unas líneas de agradecimiento para Pablo Fernández y Rosa Cimas, del CAI de Técnicas Físicas de la UCM, así como a Fernando Herrera y Antonio Paz por su ayuda y colaboración. Quiero destacar la ayuda administrativa de Mar Gálvez, así como nuestras amenas conversaciones mañaneras.

I would like to thank Kin Man Yu and Wladyslaw Walukiewicz, from Lawrence Berkeley National Laboratory, as well as their group members who give me the

opportunity to work in a professional environment as well as professional. Thank you for spending so many hours teaching me on the electrical and optical properties of highly mismatched alloys and the Band Anticrossing effect.

I am thankful to Wendy Bloom, for being an amazing roommate and a friend during my stay at Berkeley. Thank for taking care of me and give me so many good advices.

Quiero tener unas líneas de agradecimiento a mi familia. Mis padres, Ibrahim y Christine, gracias por darme la oportunidad de tener éxito al enseñarme el valor del trabajo y el esfuerzo como único camino para lograr todo lo que me proponga. Esta tesis es fruto de esos valores. Como no, a mis hermanos Hugo y Nicolás, por estar cuando los he necesitado. También a Laurence y su genial familia, por tener siempre la puerta abierta y cuidarme tanto durante todos estos años en Madrid.

Je voudrais aussi avoir une pensée pour mes grands-parents, Papi Jean et Mamie Mado. Merci pour avoir toujours été si près de moi malgré la distance. Depuis tout petit, vous m'avez transmis votre intérêt pour la science, et aujourd'hui cette passion fait partie de ma vie grâce à vous.

Por último a Nuria, gracias por estar siempre a mi lado.

Eric García Hemme

ÍNDICE

ÍNDICE.....	I
RESUMEN	V
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABLAS.....	XIX
 1 INTRODUCCIÓN.....	 1
1.1 LA TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA EN EL INFRARROJO	3
1.2 LOS SEMICONDUCTORES DE BANDA INTERMEDIA	10
1.3 LA FORMACIÓN DE UN MATERIAL DE BI Y EL LÍMITE DE MOTT... ..	14
1.4 EL DESAFÍO TECNOLÓGICO.....	18
1.5 OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL.....	19
1.6 ESTRUCTURA DE LA MEMORIA	20
 2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	 23
2.1 INTRODUCCIÓN.....	25
2.2 FABRICACIÓN DE MUESTRAS	25
2.2.1 Implantación iónica	25
2.2.2 Procesado térmico por láser pulsado	33
2.2.3 Depósito por evaporación de los contactos eléctricos.....	36
2.2.4 Pulverización catódica magnetrón	38
2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	39
2.3.1 Espectrometría Rutherford de iones retrodispersados.....	39
2.3.2 Espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo	44

2.3.3	Microscopía Electrónica de Transmisión	47
2.4	CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA	49
2.4.1	Método de van der Pauw	49
2.4.2	Fotoconductividad Espectral	58
2.4.3	Medidas de transporte bajo iluminación infrarroja	66
3	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	69
3.1	INTRODUCCIÓN.....	71
3.2	ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS POR TIEMPO DE VUELO.....	71
3.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	76
3.4	RETRODISPERSIÓN DE IONES DE RUTHERFORD.....	87
3.5	CONCLUSIONES.....	91
4	PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO	93
4.1	INTRODUCCIÓN.....	95
4.2	ANTECEDENTES	96
4.3	Si SUPERSATURADO CON V, Cr y Zr	101
4.4	PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN Si IMPLANTADO CON Si.....	111
4.5	EFFECTO DE LA DENSIDAD ENERGÉTICA DEL PLM: NUEVA INTERPRETACIÓN DEL MODELO ELÉCTRICO	113
4.6	APLICACIÓN DE LA REGLA DE MEYER Y NELDEL AL Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN.....	123
4.7	EFFECTO DE LA DOSIS DE IMPLANTACIÓN: TRANSICIÓN AISLANTE – METAL	127
4.8	ANÁLISIS DE LA HOMOGENEIDAD DE LA INTERFAZ MATERIAL DE BI / SUSTRATO DE Si.....	144
4.9	CONCLUSIONES.....	148

5	PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS	151
5.1	INTRODUCCIÓN.....	153
5.1.1	Fundamentos teóricos y conceptos previos	153
5.1.2	Configuración de van der Pauw aplicada a medidas de fotoconductividad..	156
5.1.3	Transitorio de fotoconductividad	160
5.2	FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE UN SUSTRATO DE Si DE REFERENCIA.....	166
5.3	FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si IMPLANTADO CON Si: PAPEL DE LOS DEFECTOS	176
5.4	FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN	180
5.5	EFFECTO DE LA ILUMINACIÓN INFRARROJA EN EL PROCESO DE BLOQUEO ELÉCTRICO	192
5.6	ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE FOTOCONDUCTIVIDAD.....	200
5.7	CONCLUSIONES.....	206
6	FOTOCONDUCTIVIDAD <i>SUB-BANDGAP</i> A TEMPERATURA AMBIENTE	209
6.1	INTRODUCCIÓN.....	211
6.2	ESTRATEGIAS	211
6.3	REDUCCIÓN DE LAS COLAS DE IMPLANTACIÓN.....	213
6.4	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: ToF-SIMS Y TEM.....	216
6.5	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	219
6.6	FOTOCONDUCTIVIDAD <i>SUB-BANDGAP</i> A TEMPERATURA AMBIENTE.....	225
6.7	CONCLUSIONES.....	228

7	EFFECTO DEL VANADIO EN LÁMINAS DELGADAS DE $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$	231
7.1	INTRODUCCIÓN.....	233
7.2	MOTIVACIÓN DEL ESTUDIO DE LÁMINAS DELGADAS DE ZnO DOPADAS CON V	235
7.3	RESULTADOS	237
7.3.1	Caracterización composicional y de espesores	237
7.3.2	Caracterización eléctrica a temperatura ambiente.....	239
7.3.3	Propiedades ópticas del $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$	240
7.4	<i>BAND ANTICROSSING</i> Y APLICACIÓN AL $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$	244
7.5	CONCLUSIONES.....	247
8	CONSIDERACIONES FINALES Y TRABAJOS FUTUROS.....	249
8.1	CONSIDERACIONES FINALES	251
8.2	TRABAJOS FUTUROS.....	253
	APÉNDICE A	257
	APÉNDICE B.....	259
	APÉNDICE C	261
	BIBLIOGRAFÍA	265
	LISTA DE PUBLICACIONES	277
	CONGRESOS	281
	PATENTES	287

RESUMEN

Esta tesis explora las posibilidades del Si supersaturado con metales de transición como candidato para una nueva generación de fotodetectores de infrarrojo (IR) compatibles con la tecnología CMOS y operados a temperatura ambiente. Mediante técnicas de procesamiento fuera del equilibrio termodinámico tales como la implantación iónica y el fundido por láser pulsado se obtendrán los materiales supersaturados con concentraciones varios órdenes de magnitud superiores a la solubilidad máxima en equilibrio.

Las altas concentraciones de los átomos de metales de transición formarán una banda intermedia (BI), en lugar de un conjunto discreto de niveles en el seno del gap del Si. Las transiciones ópticas que involucren a la BI darán lugar a la absorción de fotones con energías menores a las del *bandgap* del Si, extendiendo sus posibilidades de fotodetección hacia el rango IR del espectro electromagnético.

Asimismo se estudiará el compuesto de ZnO dopado con vanadio en el marco de los óxidos conductivos transparentes como posible contacto delantero en fotodetectores o células solares.

Esta tesis se divide en tres partes principales: el estudio de las propiedades eléctricas de transporte de las muestras de Si supersaturado con metales de transición, sus propiedades optoelectrónicas y el estudio de las propiedades eléctricas y ópticas del $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$. El estudio de las láminas de Si supersaturado se centrará en el vanadio como metal de transición, aunque se presentarán resultados preliminares de Si supersaturado con cromo y con zirconio. Se partirá del conocimiento previo adquirido por el grupo de investigación de Láminas Delgadas y Microelectrónica (LDM) de la Universidad Complutense de Madrid en el sistema de Si supersaturado con Ti.

En primer lugar, se analizarán en profundidad las características estructurales de las láminas de Si supersaturado, con el fin de estudiar los grados de supersaturación alcanzados así como las calidades cristalinas obtenidas en función de los diferentes parámetros de fabricación. Este análisis nos dará información de qué muestras presentan concentraciones de vanadio superiores o inferiores al límite de Mott, que se define como el límite teórico de concentración a partir del cual se formaría una BI.

A continuación se estudiarán en profundidad las propiedades de transporte eléctrico, identificándose dependencias en los valores de movilidad y de concentración de portadores en función del metal de transición utilizado. Se estudiará la influencia que la densidad de energía del pulso láser tiene en el transporte de carga a través de la interfaz material de BI / sustrato de Si, lo que dará lugar a una nueva interpretación del modelo de bloqueo eléctrico de la interfaz desarrollado con anterioridad a esta tesis por el grupo de LDM. Asimismo se aplicará satisfactoriamente la regla de Meyer y Neldel a la expresión de Arrhenius que modela este bloqueo eléctrico para todos los materiales supersaturados.

El análisis de las propiedades fotoconductoras de los materiales fabricados servirá de apoyo a la teoría de BI, pues aquellas muestras con concentraciones de vanadio superiores al límite de Mott presentarán una fotorrespuesta varios órdenes de magnitud superior a la de un sustrato de Si virgen de referencia y a las muestras procesadas con concentraciones de vanadio inferiores al límite de Mott. La fotorrespuesta a temperaturas criogénicas en las muestras de BI se extenderá hasta rangos del infrarrojo lejano ($12.4 \mu\text{m}$ / 0.1 eV). Por último, el análisis de las propiedades de transporte bajo iluminación IR desvelará el mecanismo principal de fotorrespuesta en estos materiales: el efecto de acoplo asistido o desbloqueo de la barrera de la interfaz por iluminación IR.

Finalmente se explorará un nuevo proceso de fabricación mediante un paso previo de preamorfización que permitirá obtener fotorrespuesta IR a temperatura ambiente hasta energías de 0.5 eV .

El estudio del $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ demuestra que el vanadio dopa de manera efectiva al ZnO obteniéndose concentraciones del orden de 10^{19} cm^{-3} para contenidos de vanadio $0.03 \leq x \leq 0.05$. Las propiedades ópticas de este compuesto revelan que el frente de absorción se desplaza hacia altas energías mientras que el pico de fotoluminiscencia presenta un desplazamiento hacia bajas energías con el aumento del contenido en vanadio. Este comportamiento óptico inusual será explicado mediante la interacción de los niveles de los orbitales d introducidos por los átomos de vanadio y los estados extendidos de la banda de conducción del ZnO.

Los resultados presentados en esta tesis abren el camino al desarrollo de una nueva generación de fotodetectores de IR operados a temperatura ambiente y completamente compatibles con las rutas de fabricación microelectrónica CMOS.

ABSTRACT

This thesis explores the possibilities of Si supersaturated with transition metals as a candidate for a new infrared photodetectors generation working at room temperature and compatible with CMOS technology. Using processing techniques out of thermodynamic equilibrium such as ion implantation and pulsed laser melting we will obtain Si supersaturated with transition metals concentrations above the maximum equilibrium solubility.

High concentrations of transition metal atoms form an intermediate band (IB), rather than a discrete set of levels within the bandgap of Si. Optical transitions involving the IB will result in the absorption of photons with lower energies than the *bandgap* of Si, extending its photodetection towards the IR range of the electromagnetic spectrum.

The vanadium-doped ZnO compound will be studied in relation to the transparent conductive oxides (TCO) as a possible front contact in photodetectors or solar cells.

This thesis is divided into three main parts: the study of electrical transport properties of transition metal supersaturated Si samples, their optoelectronic properties and the study of the electrical and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$. The study of supersaturated Si will focus on vanadium as transition metal, although it will also present preliminary results of supersaturated Si with chromium and zirconium. It will start from the prior knowledge in the Ti supersaturated Si system acquired by the Thin Films and Microelectronics research group (LDM) of the Universidad Complutense de Madrid.

First, the structural characteristics of supersaturated Si layers will be further analyzed, in order to study the different levels of supersaturation reached and the crystal qualities obtained according to different manufacturing parameters. This analysis will provide information on which samples have vanadium concentrations above or below the Mott limit, which is defined as the theoretical limit of concentration at which the IB would be formed.

Second, the electrical transport properties will be studied, identifying dependencies on the values of mobility and carrier concentration as a function of the transition metal used. The influence of the energy density of the laser pulse on the

VIII

electrical transport across the IB material / Si substrate will be analyzed. This study will lead to a new interpretation of the electrical blocking model, previously developed by the LDM group. The Meyer and Neldel rule will be satisfactorily applied to the Arrhenius expression which models the electrical blocking at the interface for all supersaturated materials.

The analysis of the photoconductive properties of the manufactured materials will support the IB theory, as those samples with vanadium concentrations above the Mott limit present a photoresponse several orders of magnitude higher than the one showed by a Si reference sample and also, by the ones processed with vanadium concentrations below the Mott limit. Samples with IB exhibit a photoresponse at cryogenic temperatures extended to the far infrared range ($12.4\ \mu\text{m}$ / $0.1\ \text{eV}$). Finally, the analysis of the transport properties under IR radiation will reveal the main mechanism of photoresponse in these materials: the effect of assisted coupling or unlocking the interface barrier by IR illumination.

Finally, a new manufacturing process will be explored through a prior preamorphization step. This process will extend the IR photoresponse at room temperature down to $0.5\ \text{eV}$.

The study of $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ shows that vanadium dopes effectively ZnO obtaining concentrations of about $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ for vanadium contents of $0.03 \leq x \leq 0.05$. The optical properties of this compound will reveal that the absorption moves towards higher energies while the photoluminescence peak moves towards lower energies when increasing vanadium content. This unusual optical behavior will be explained by the interaction of the d orbital levels introduced by vanadium atoms and the extended states of the ZnO conduction band.

The results obtained in this thesis open the way to develop a new generation of IR photodetectors operated at room temperature and fully compatible with CMOS microelectronic fabrication routes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 (a) Equipo de visión nocturna montado sobre un tanque Panther de la II guerra mundial. La figura enmarcada presenta el mineral de galena (PbS) a partir del cual se fabricaron los primeros dispositivos fotodetectores durante la II guerra mundial. (b) Cámara infrarroja actual. En la figura enmarcada se presenta un microchip fotodetector integrado con la electrónica de lectura.	4
Figura 1.2 Gráfica que muestra las diferentes ventanas de transmisión del espectro infrarrojo a través de la atmósfera con la nomenclatura utilizada. Se indican las principales moléculas responsables de la absorción.	6
Figura 1.3 Gráfica que muestra la evolución y predicción del número de unidades vendidas de cámaras térmicas no refrigeradas en el ámbito civil y militar. Fuente: Yole Développement (www.yole.fr).	8
Figura 1.4 Evolución del número de publicaciones <i>Journal citations reports</i> (JCR) con las palabras <i>intermediate band solar cells</i> en el título y/o abstract.	10
Figura 1.5 Esquema de la estructura de bandas de un material de banda intermedia situado entre un material semiconductor tipo p y uno tipo n. Se indican las tres posibles transiciones ópticas permitidas en el material de BI.	11
Figura 1.6 Esquema para ilustrar la formación de una BI a partir de la aproximación de centros profundos.	15
Figura 1.7 Densidades de estados calculadas cuánticamente para átomos de Ti situados en posiciones intersticiales y en posiciones sustitucionales, compara con la densidad de estados de un Si puro.	17
Figura 2.1 Fotografía del implantador iónico modelo VARIAN CF3000 modificado por IBS Francia utilizado durante esta tesis doctoral.	26
Figura 2.2 (a) Representación de la estructura atómica del silicio vista en la dirección (111). (b) Representación de la estructura atómica del silicio girada 7° con respecto a la dirección (111).	29
Figura 2.3 (a) Fuente de ionización tipo Freeman utilizada en esta tesis. (b) Vista superior de la fuente de ionización que permite apreciar la cámara de ionización, así como el conducto de entrada de gases precursores hacia el interior de la cámara.	30
Figura 2.4 Trocitos sólidos de los diferentes metales utilizados como precursores para la implantación de zirconio, vanadio y cromo.	31
Figura 2.5 Esquema del proceso de supersaturación mediante el uso combinado de las técnicas de implantación iónica y <i>pulsed laser melting</i> (PLM).	34
Figura 2.6 (a) Equipo IX-260 ChromAblate utilizado para los procesos PLM realizados en esta tesis. (b) Detalle de un homogeneizador de ojo de mosca.	35
Figura 2.7 (a) Cámara del evaporador por haz de electrones utilizado en esta tesis. (b) Rack que recoge todos los equipos de control y medidores para el proceso de evaporación por haz de electrones.	37
Figura 2.8 Detalle del interior de la cámara de <i>sputtering</i> magnetrón. Es posible apreciar ambos cátodos encendidos con sus respectivos plasmas, así como el	

portasustratos con dos vidrios portaobjetos donde se crecen las láminas delgadas de ZnO dopadas con vanadio. 39

Figura 2.9 Esquema del experimento de RBS, en el que se dibujan diferentes especies atómicas sobre la superficie de una oblea de Si, así como la forma cualitativa el correspondiente espectro de RBS. 40

Figura 2.10 Esquema de los espectros de RBS obtenidos sobre un determinado material que presenta una impureza en (a) posición intersticial o (b) posición sustitucional. 42

Figura 2.11 (a) Cámara del experimento de RBS en el equipo 5SDH Pelletron tándem. (b) Detalle del interior de la cámara mostrando las muestras y dos detectores diferentes. 43

Figura 2.12 (a) Detalle del acelerador Cockcroft-Walton en la actualidad. (b) Fotografía del momento de la instalación del acelerador en las instalaciones del CMAM. Se procede a introducir las placas aceleradoras en el interior del acelerador. 43

Figura 2.13 (a) Equipo ToF-SIMS IV utilizado durante esta tesis. (b) Detalle del interior de la cámara. 44

Figura 2.14 Ejemplo de perfil de concentración en profundidad obtenido mediante la técnica de ToF-SIMS. 45

Figura 2.15 Representación 3D de la distribución del vanadio tras el proceso de implantación iónica y posterior PLM: (a) Imagen que suma la contribución de todos los iones registrados. (b) Imagen del silicio. (c) Imagen del vanadio. 45

Figura 2.16 (a) Imagen de microscopio óptico del cráter producido tras el proceso de *sputtering* de la superficie de la muestra. (b) Imagen de perfilometría óptica utilizada para obtener los espesores finales de comida por *sputtering*. 46

Figura 2.17 Microscopio TEM JEOL JEM 3000F perteneciente a la UCM utilizado en esta tesis. 48

Figura 2.18 Esquema general que muestra la disposición de contactos para el método de van der Pauw. 50

Figura 2.19 Montaje para las medidas de van der Pauw. La muestra es cuadrada con contactos triangulares en las esquinas. Se conecta una SMU a cada esquina. 52

Figura 2.20 Vista 2D de la distribución de potencial en la lámina. Ejes x e y son las coordenadas geométricas de los bordes de la muestra. A – A' representa el eje de simetría de la muestra. 53

Figura 2.21 Vista 3D de la distribución de potencial en la lámina. El eje vertical representa los valores de tensión. A – A' representa el eje de simetría de la muestra. .. 54

Figura 2.22 Configuraciones de medida para el efecto Hall para cada sentido del campo magnético, lo que da un total de 8 medidas. 56

Figura 2.23 Montaje experimental utilizado para obtener las propiedades de transporte eléctrico en función de la temperatura. Encuadrado en rojo se muestra uno de los portasustratos utilizados durante esta tesis. Permite medir hasta dos muestras diferentes de forma automática. 57

Figura 2.24 Montaje experimental utilizado para realizar las medidas de fotoconductividad espectral en función de la temperatura. 59

Figura 2.25 Barra de carburo de silicio (Global) modelo 6363 de la casa Newport utilizada como fuente de infrarrojos durante esta tesis.....	60
Figura 2.26 <i>Chopper</i> óptico modelo MC2000 de la marca Thorlabs utilizado en esta tesis para las medidas de fotoconductividad espectral.	61
Figura 2.27 Diagrama de bloques del amplificador <i>Lock-in</i> modelo SR830 de la casa Stanford.	64
Figura 2.28 Detector piroeléctrico Bentham DH-PY.	65
Figura 2.29 Esquema del montaje utilizado para realizar las medidas de transporte eléctrico bajo condiciones de iluminación infrarroja con fotones de energía inferior a 1.1 eV.	66
Figura 3.1 Perfil de concentración en profundidad de las muestras de Si supersaturadas con V tras la implantación con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm ⁻² a 32 keV y tras el proceso de PLM a 1 Jcm ⁻²	72
Figura 3.2 Perfil de concentración en profundidad de las muestras de Si supersaturadas con V tras la implantación con la dosis de 10^{16} a 32 keV y tras el proceso de PLM a 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm ⁻²	74
Figura 3.3 Valores de espesores en el eje de ordenadas izquierdo y de dosis remanente tras el proceso de PLM en el eje de ordenadas derecho para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{16} cm ⁻² a 32 keV en función de la densidad de energía del PLM.	75
Figura 3.4 (a) Imagen TEM de alta resolución de un sustrato de silicio virgen de referencia sin procesar de características idénticas a los utilizados para fabricar los materiales supersaturados. Se indica la región amorfa correspondiente a la resina utilizada para fabricar las muestras de TEM. (b) Patrón de difracción de electrones correspondiente a la región observada por TEM de alta resolución. Imagen obtenida de la Ref. ⁴⁰	77
Figura 3.5 Imágenes TEM de la muestra de silicio implantada con silicio con la dosis de 10^{16} cm ⁻² , energía de 170 keV y posterior proceso PLM a 1 Jcm ⁻² de densidad de energía. (a) Imagen que permite analizar los diferentes espesores de capa procesada. (b) Imagen a mayores aumentos que permite observar un detalle de la superficie de la muestra y dos defectos extensos. (c) Imagen de alta resolución que permite apreciar el carácter cristalino de la muestra así como un detalle de uno de los defectos extensos observados. (d) Tratamiento mediante la transformada de Fourier de la imagen TEM de alta resolución que permite eliminar parte del ruido de la imagen permitiendo identificar el defecto extenso como una falta de apilamiento extrínseca.....	78
Figura 3.6 (a) Transformada de Fourier de la Figura 3.5 (c) lo que nos proporciona una imagen equivalente al patrón de difracción de electrones. (b) Resultado de aplicar una máscara a la imagen de la transformada de Fourier para capturar únicamente la información de los puntos de difracción, eliminando el ruido de la imagen. (c) Transformada inversa de Fourier de la máscara aplicada. Este procedimiento nos permite reconstruir la imagen en el espacio real, con la ventaja de obtener una imagen más nítida tras todo el proceso.	79
Figura 3.7 (a) Esquema para ilustrar el efecto de una falta de apilamiento extrínseca en el ordenamiento cristalino. (b) Ejemplo de falta de apilamiento intrínseca (ISF) y	

extrínseca (ESF) en Si (imagen cedida por <http://www.ece.umn.edu/groups/nsfret/TEMPics.html>). 80

Figura 3.8 Imágenes TEM de alta resolución de las láminas de Si supersaturado con V implantadas con las dosis de 10^{13} (a), 10^{14} (b), 10^{15} (c) y 10^{16} (d) cm^{-2} a 32 keV y posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} de densidad de energía. 81

Figura 3.9 Imágenes TEM de alta resolución de las láminas de Si supersaturado con V implantadas con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} a 32 keV y posteriormente procesadas mediante PLM a 0.6 (a), 0.8 (b), 1 (c) y 1.2 (d) Jcm^{-2} de densidad de energía. 82

Figura 3.10 Patrones de difracción de electrones de las láminas de Si supersaturado con V implantadas con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} energía de 32 keV y posteriormente procesadas mediante PLM a 0.6 (a), 0.8 (b), 1 (c) y 1.2 (d) Jcm^{-2} de densidad de energía. 85

Figura 3.11 (a) Imagen TEM de alta resolución de una muestra de Si supersaturado con V implantado con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y posteriormente procesada con 1 Jcm^{-2} de PLM. Las líneas verdes separan los diferentes policristales observados. (b) Tratamiento mediante la transformada de Fourier de la imagen TEM de alta resolución que permite eliminar parte del ruido de la imagen para observar más claramente las diferentes orientaciones de los policristales. 86

Figura 3.12 Espectro RBS en configuración *channeling* de las muestras de Si supersaturado con V implantadas con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas posteriormente mediante PLM con tres densidades de energía diferentes: 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} . Asimismo se presenta la señal de un sustrato de Si de referencia. Es posible identificar la señal del vanadio así como la fuerte señal del silicio con sus picos de superficie. 88

Figura 3.13 Comparativa de los espectros de RBS en modo *channeling* y modo *random* para la muestra implantada con vanadio con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} energía de 32 keV y densidad de energía del pulso láser de 1 Jcm^{-2} 89

Figura 3.14 Espectro RBS en configuración *channeling* y *random* para la muestra de Si supersaturado con V implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} energía de 32 keV y PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presenta el espectro RBS en configuración *channeling* para un sustrato de Si de referencia. La gráfica enmarcada presenta una ampliación del espectro para la señal correspondiente al vanadio. 90

Figura 4.1 Esquema de muestra final obtenida. Las dimensiones no están a escala. 97

Figura 4.2 Esquema de la estructura de bandas de la bicapa propuesto por el modelo eléctrico (a) Temperatura en régimen de acoplo (300 K) (b) Temperatura en régimen de desacoplo (100 K). 98

Figura 4.3 Conductancias de hoja en función de la temperatura para las muestras de Si:V y Si:Cr implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y la muestra de Si:Zr implantada con la dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Todas las muestras fueron posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados para un sustrato de Si de referencia. 102

Figura 4.4 Movilidad Hall en función de la temperatura para las muestras de Si:V y Si:Cr implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y la muestra de Si:Zr implantada con la dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Todas las muestras fueron posteriormente procesadas

mediante PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados para un sustrato de Si de referencia.	105
Figura 4.5 Valores de la movilidad Hall multiplicados por el signo que adquiere la tensión Hall para las muestras de Si:V y Si:Cr implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y la muestra de Si:Zr implantada con la dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Todas las muestras fueron posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2}	107
Figura 4.6 Concentración de hoja en función de la temperatura para las muestras de Si:V y Si:Cr implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y la muestra de Si:Zr implantada con la dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Todas las muestras fueron posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} . La gráfica enmarcada presenta los mismos datos pero en función de $1000/T$, para poder analizar los valores de concentración de hoja a muy bajas temperaturas.....	108
Figura 4.7 Conductancias de hoja en función de la temperatura para la muestra de silicio virgen y para una muestra de silicio implantado con silicio con la dosis de 10^{16} cm^{-2} , energía de 170 keV y posterior PLM a 1 Jcm^{-2}	112
Figura 4.8 Movilidad Hall para la muestra de silicio virgen y para una muestra de silicio implantado con silicio con la dosis de 10^{16} cm^{-2} , energía de 170 keV y posterior PLM a 1 Jcm^{-2}	113
Figura 4.9 Los símbolos representan los valores de (a) conductancia de hoja y (b) movilidad Hall en función de la temperatura para las muestras de Si:V implantadas con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas posteriormente con cuatro densidades de energía de PLM diferentes: 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} . Las líneas continuas representan los resultados del ajuste de los puntos experimentales al modelo de bicapa expuesto en el apartado anterior. El eje de temperaturas presenta la misma escala en ambas gráficas.	114
Figura 4.10 Valores de movilidad Hall multiplicados por el signo de la tensión Hall para las cuatro muestras de Si:V con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas posteriormente con PLM a 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2}	117
Figura 4.11 Diagramas de bandas de la unión material de BI / sustrato de Si que ilustran la nueva interpretación para la naturaleza del bloqueo eléctrico. Se presentan los dos casos extremos: (a) mayor altura de barrera energética para la menor densidad de energía del PLM de 0.6 Jcm^{-2} y (b) menor altura de barrera energética para la mayor densidad de energía del PLM de 1.2 Jcm^{-2}	121
Figura 4.12 Conductancia de hoja en función de la temperatura para las muestras de (a) Si:Cr implantado con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y (b) Si:Zr implantado con la dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Se presentan las muestras procesadas para cada densidad de energía del PLM: 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2}	122
Figura 4.13 Representación de Meyer y Neldel para las muestras implantadas con todos los metales de transición y procesadas con diferentes densidades de energía del PLM.	124
Figura 4.14 Conductancias de hoja en función de la temperatura para las muestras de Si implantado con V con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de 32 keV, posteriormente procesadas con PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados de conductancia de hoja para un sustrato de silicio de referencia.	128

- Figura 4.15** Movilidad Hall en función de la temperatura para las muestras de Si implantado con V con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de 32 keV, posteriormente procesadas con PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados de movilidad Hall para un sustrato de silicio de referencia. 130
- Figura 4.16** Concentración de portadores en función de la temperatura para las muestras de Si implantado con V con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de 32 keV, posteriormente procesadas con PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados de concentración de portadores para un sustrato de silicio de referencia. Para poder representar los valores de concentración de portadores a partir de la concentración de hoja se ha partido del espesor de la oblea de 300 μm 131
- Figura 4.17** Representación de Arrhenius para las muestras de Si implantado con V con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de 32 keV, posteriormente procesadas con PLM a 1 Jcm^{-2} . También se realiza la representación de Arrhenius para el caso de un sustrato de Si de referencia. 133
- Figura 4.18** Función $W(T)$ para las muestras de Si:V que presentaban concentraciones de V inferiores al límite de Mott (implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} y posterior PLM a 1 Jcm^{-2}). 137
- Figura 4.19** Función $W(T)$ para las muestras de Si:V que presentaban concentraciones de V superiores al límite de Mott (implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y posterior PLM a 1 Jcm^{-2}). 138
- Figura 4.20** Representación del $\ln G \times T$ frente a la $T^{-0.5}$ para las muestras de Si:V con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} y posterior PLM a 1 Jcm^{-2} . Esta representación proviene de la ecuación (4.13) y permite obtener la temperatura característica del transporte tipo ES. 139
- Figura 4.21** Representación del $\ln WT \times GT$ frente al $\ln T$ para las muestras de Si:V con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y posterior PLM a 1 Jcm^{-2} . Esta representación proviene de la ecuación (4.18) y permite obtener el factor exponencial z 141
- Figura 4.22** Valores de las 8 configuraciones de medida de la conductancia de hoja en función de la temperatura para la muestra de Si supersaturada con V implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesada mediante PLM con una densidad de energía de 1 Jcm^{-2} 144
- Figura 4.23** Esquema que ilustra las 8 configuraciones de medida de la conductancia de hoja en la configuración de van der Pauw, indicando el símbolo correspondiente a cada medida mostrada en la Figura 4.22. 145
- Figura 4.24** Zoom realizado en la región del desacoplo eléctrico de los datos presentados en la Figura 4.22. 146
- Figura 4.25** Análisis de las 8 configuraciones de la conductancia de hoja en función de la temperatura para la muestra de Si implantada con Zr con la dosis de 8.25×10^{15} , energía de 49 keV y posteriormente procesada a 1 Jcm^{-2} de densidad de energía de PLM. 147
- Figura 5.1** Esquema de la estructura de bandas correspondiente a una unión metal / semiconductor, utilizada para explicar el fenómeno de fotoemisión interna. 157
- Figura 5.2** Diagrama de los procesos optoelectrónicos de generación, recombinación y atrapamiento de cargas en un semiconductor. 162

- Figura 5.3** Fotogeneración de portadores espectral normalizada al flujo de fotones incidentes para un sustrato de silicio de referencia medido a diferentes temperaturas. 167
- Figura 5.4** Esquema de la estructura de bandas para un semiconductor de gap indirecto. Se ilustran las diferentes transiciones ópticas apoyadas por la emisión o la absorción de un fonón. 168
- Figura 5.5** Representación de $(\Delta n/\phi_0)^{1/2}$ frente a la energía de los fotones para el sustrato de Si de referencia. Las líneas rojas continuas muestran los resultados de los ajustes lineales realizados con el fin de obtener el gap y energía de los fonones. 169
- Figura 5.6** Esquema que representa la superficie del Si a nivel atómico. Podemos observar como los átomos de Si del plano de superficie presentan enlaces con átomos de oxígeno, átomos de hidrógeno y algunos enlaces colgantes sueltos. Estos enlaces sueltos son los responsables de los defectos denominados tipo Pb. 171
- Figura 5.7** Valores de $\Delta n/\phi_0$ obtenidos para todas las temperaturas tras hacer un corte vertical en la Figura 5.3 a una energía de 0.81 eV. 172
- Figura 5.8** Representación de Arrhenius de los valores de $\Delta n/\phi_0$ a 0.81 eV de energía de los fotones. 174
- Figura 5.9** Fotogeneración espectral normalizada al flujo de fotones incidentes para la muestra de Si de referencia y para la misma muestra tras someterla al proceso de pasivación de su superficie descrito en el texto principal. Destaca la importante disminución de los valores de fotogeneración *sub-bandgap* en la muestra pasivada, que confirma que el origen primario de la fotoconductividad *sub-bandgap* en Si virgen proviene de los estados de superficie. 175
- Figura 5.10** Fotogeneración espectral normalizada al flujo de fotones incidentes para una muestra de Si virgen de referencia y para la muestra de Si implantada con Si con una dosis de 10^{16} cm^{-2} , a una energía de 170 keV y con un posterior proceso PLM a 1 Jcm^{-2} 177
- Figura 5.11** Representación espectral de la variación de tensión pura obtenida directamente de la medida del *Lock-in*, para la muestra de Si de referencia virgen y para la muestra de Si implantada con Si con una dosis de 10^{16} cm^{-2} , a una energía de 170 keV y con un posterior proceso PLM a 1 Jcm^{-2} 178
- Figura 5.12** Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a varias temperaturas para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{13} cm^{-2} y posteriormente procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} 181
- Figura 5.13** Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a varias temperaturas para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{14} cm^{-2} y posteriormente procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} 182
- Figura 5.14** Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a varias temperaturas para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y posteriormente procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} 183
- Figura 5.15** Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a varias temperaturas para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y posteriormente procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} 184
- Figura 5.16** Valores de $\Delta G/\phi_0$ bajo iluminación con fotones de energía 0.8 eV en función de la temperatura para las cuatro muestras de Si:V implantadas con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y posterior PLM a 1 Jcm^{-2} 185

Figura 5.17 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a 100 y 125 K para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y posteriormente procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} . Se indican las posibles tres transiciones ópticas $BV \rightarrow BI$, $BI \rightarrow BC$ y $BV \rightarrow BC$. La figura enmarcada presenta el esquema de las contribuciones parciales a las diferentes transiciones y coeficiente de absorción total.¹³⁹ 187

Figura 5.18 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a 100 K para las muestras de Si:V implantadas con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} . También se presentan los valores de la muestra de Si:Si con la dosis de 10^{16} cm^{-2} . Todas estas muestras fueron procesadas tras la implantación con PLM a 1 Jcm^{-2} . Por último, también se presenta un sustrato de Si virgen de referencia. 189

Figura 5.19 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes para las muestras de Si:V, Si:Cr (dosis de 10^{16} cm^{-2} y energía de 32 keV) y Si:Zr (dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y energía de 49 keV) con posterior PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presenta la medida para un sustrato de referencia. Medidas a 100 K. 191

Figura 5.20 Valores de la fotoconductancia espectral en función de la temperatura y a 0.8 eV de energía de los fotones para la muestra de Si supersaturado con V con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM a 1 Jcm^{-2} 193

Figura 5.21 Medidas de conductancia de hoja en función de la temperatura para un sustrato de Si de referencia y para la muestra de Si:V implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y posterior PLM a 1 Jcm^{-2} . La muestra de Si:V se midió en condiciones de oscuridad total y en condiciones de iluminación con luz monocromática de energía de 0.87 eV, mientras que la muestra de Si de referencia se midió en condiciones de oscuridad total. Los símbolos triangulares representan los resultados de un tipo de medidas que se analizarán en el próximo apartado. 194

Figura 5.22 Eje izquierdo: derivada de los valores de la conductancia de hoja con respecto a la temperatura para la muestra de Si:V implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM a 1 Jcm^{-2} . Esta derivada se realiza sobre la medida en oscuridad de la Figura 5.21 y se representa en función de la temperatura. Eje derecho: Valores de incremento de tensión registrados por el *Lock-in* entre el estado de oscuridad y el estado de iluminación. La línea discontinua horizontal marca el cambio de signo de los valores de la derivada, mientras que la línea discontinua vertical indica las regiones en donde se puede dar o no el efecto bolométrico en función del signo de la derivada. 196

Figura 5.23 Esquema de la estructura de bandas de la unión material de BI / sustrato de Si bajo diferentes condiciones: (a) Temperatura ambiente y en oscuridad. (b) Temperatura de 75 K y en oscuridad. (c) Temperatura de 75 K y bajo iluminación *sub-bandgap*. 198

Figura 5.24 Dinámica de los transitorios de fotoconductancia entre oscuridad e iluminación para la muestra de Si:V implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM a 1 Jcm^{-2} . Se presentan para diversas temperaturas. El transitorio de iluminación se realiza con luz monocromática de energía 0.87 eV 201

Figura 5.25 Ajustes a 70 K del transitorio de relajación hacia el estado de oscuridad de la muestra de Si:V implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM a 1 Jcm^{-2} . Se presenta el ajuste a la función *stretched* y el ajuste a la función suma de exponenciales con hasta tres términos. 202

- Figura 5.26** Función proporcional a la densidad de estados de trampas con respecto a su posición energética en el gap del Si, obtenida a través de la transformada inversa de Laplace de las funciones exponenciales *stretched* realizadas para cada temperatura de medida. 204
- Figura 6.1** Perfil de concentración en profundidad obtenido tanto con la simulación mediante ATHENA como los resultados experimentales. Se presentan los resultados tanto para la muestra preamorfizada como para la muestra de referencia sin preamorfizar..... 215
- Figura 6.2** Perfiles de concentración en profundidad obtenidos mediante la técnica ToF-SIMS para la muestra de referencia sin preamorfizar y para la muestra preamorfizada. Se presentan los espectros de ambas muestra antes y después del proceso PLM a 1.8 Jcm^{-2} 217
- Figura 6.4** Caracterización estructural mediante TEM de la muestra de Si supersaturada con Ti sin proceso de preamorfización (referencia): (a) Patrón de difracción de electrones. (b) Imagen TEM que permite identificar parte de la lámina supersaturada y el sustrato subyacente. (c) Detalle de uno de los defectos extensos presentes en la lámina supersaturada. 217
- Figura 6.3** Caracterización estructural mediante TEM de la muestra de Si supersaturada con Ti con el proceso de preamorfización: (a) Patrón de difracción de electrones. (b) Imagen TEM que permite identificar parte de la lámina supersaturada y el sustrato subyacente. (c) Detalle de la superficie de la lámina supersaturada. 218
- Figura 6.5** Conductancia de hoja en función de la temperatura para un sustrato de silicio de referencia y para las muestras de Si supersaturadas con Ti: la muestra sin preamorfizar de referencia y la muestra preamorfizada. 220
- Figura 6.6** Movilidad Hall en función de la temperatura para un sustrato de silicio de referencia y para las muestras de Si supersaturadas con Ti: la muestra sin preamorfizar de referencia y la muestra preamorfizada. 222
- Figura 6.7** Valores de concentración de hoja en función de la temperatura para un sustrato de silicio de referencia y para las muestras de Si supersaturadas con Ti: la muestra sin preamorfizar de referencia y la muestra preamorfizada. La gráfica enmarcada presenta los mismos datos para las láminas de Si supersaturado con Ti pero en función de $1000 / T$ 224
- Figura 6.8** Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a temperatura ambiente para la muestra de Si de referencia y las láminas de Si supersaturadas con Ti: la lámina preamorfizada y la lámina sin preamorfizar de referencia. 226
- Figura 6.9** Valores de tensión puros obtenidos directamente de la medida del amplificador *Lock-in*, para el sustrato de silicio virgen, la muestra preamorfizada y la muestra sin preamorfizar de referencia. 227
- Figura 7.1** Evolución temporal de las publicaciones indexadas en revistas JCR que contienen en el título la palabra ZnO o *Zinc oxide*. Se estima el inicio de la crisis financiera mundial en el año 2008. 234
- Figura 7.2** Esquema de la estructura de bandas del ZnO con su gap directo y las posiciones energéticas relativas al nivel de vacío del borde de la banda de conducción y del nivel d localizado del vanadio. 236

- Figura 7.3** Señal RBS obtenida del análisis de la muestra $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con composición $x=0.04$ junto con el ajuste obtenido usando el programa de simulación SIMNRA. Se indica el origen elemental de las diferentes señales observadas. 238
- Figura 7.4** Espesor de las láminas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ fabricadas en función de su contenido en vanadio. 238
- Figura 7.5** Concentración de portadores (eje izquierdo) y movilidad (eje derecho) de las láminas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ en función de su contenido en vanadio. 240
- Figura 7.6** Representación espectral de los valores del coeficiente de absorción al cuadrado a temperatura ambiente para un set representativo de láminas delgadas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con diferentes contenidos en vanadio. 241
- Figura 7.7** (a) Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente apilados para la muestra de ZnO puro y para un conjunto de muestras de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con contenido en vanadio creciente. (b) Proceso de deconvolución realizado sobre los espectros de fotoluminiscencia. Se presenta un ejemplo para la muestra con un contenido en vanadio de $x = 0.048$, mostrando las dos emisiones contribuyentes a la emisión total. (c) Posiciones energéticas de las emisiones de los picos de alta y baja energía en función del contenido en vanadio. 242
- Figura 7.8** Posiciones energéticas de los frentes de absorción (obtenidos a partir del ajuste de α^2 en función de la energía de los fotones) y del pico de emisión de baja energía en función del contenido en vanadio. Las líneas continuas representan los resultados del ajuste al modelo de BAC para las bandas E_- y E_+ 243
- Figura 7.9** Estructura de bandas para el $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con $x \sim 0.04$. E_{-v} representa transiciones de la banda E_- a la BV y son el origen primario de los espectros de fotoluminiscencia mientras que E_{+v} representa las transiciones desde la BV hasta la banda E_+ , las cuales son responsables de las medidas de absorción. Las líneas punteadas representan el ensanchamiento en las curvas de dispersión de las nuevas bandas ilustrando la incertidumbre energética definida por la ecuación (7.4). 246

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 División del espectro infrarrojo	5
Tabla 3.1 Tabla resumen en la que se comparan los espesores de la lámina supersaturada en los que se distingue desorden estructural en la Figura 3.9 con los espesores estimados por ToF-SIMS de concentración de vanadio que superan el límite de Mott en la Figura 3.3 en función de la densidad de energía del PLM para las muestras implantadas con vanadio con la dosis de 10^{16} cm^{-2} , energía de 32 keV.....	84
Tabla 4.1 Tabla resumen de resultados del modelo eléctrico de transporte aplicado a las propiedades de transporte eléctrico de las muestras de Si supersaturado con V implantadas con las dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas con las 4 densidades de energía de PLM: 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2}	119
Tabla 5.1 Resultados de los ajustes de transitorio	203
Tabla 6.1 Tabla resumen en la que se comparan los espesores de la Figura 6.4 y la Figura 6.3 de las láminas supersaturadas en las que se distingue contraste de imagen TEM debido al desorden estructural con los espesores estimados por ToF-SIMS de concentración de titanio que superan el límite de Mott en la Figura 6.2, para la muestra de referencia (sin preamorfizar) y para la muestra preamorfizada.	219

1 INTRODUCCIÓN

“Every object in the Universe with a temperature above absolute zero radiates in the infrared, so this part of the spectrum contains a great deal of information”

Frank James Low, inventor del bolómetro de germanio dopado con galio, 1961.

1.1 LA TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA EN EL INFRARROJO

El rango infrarrojo (IR) del espectro fue descubierto por el astrónomo Sir William Herschel en el año 1800. Su descubrimiento, aparte de ser fundamental en la comprensión final del espectro electromagnético, abrió todo un nuevo campo de investigación y desarrollos tecnológicos. El astrofísico americano Samuel Pierpont Langley, en el año 1880, desarrolló redes de difracción para poder dispersar la “luz” IR en sus longitudes de onda constituyentes. También desarrolló uno de los primeros dispositivos detectores de radiación IR basándose en el hecho de que esta radiación producía un cambio de temperatura en los materiales sobre los que incidía. Usó la resistencia de los metales (platino en su caso) puesto que ya se conocía que su resistencia era sensible a los cambios de temperatura. Lo bautizó con el nombre de bolómetro y a día de hoy aún conservamos ese nombre para definir este tipo de detectores de IR.

Las dos Guerras Mundiales impulsaron notablemente el desarrollo de la detección de IR. Durante la primera, Theodore Willard Case, desarrolló el que fuese el primer detector de IR basado en transiciones ópticas y no en cambios térmicos en el material. Mediante una oxidación del sulfuro de talio, obtuvo detectores de IR con una mejorada sensibilidad y velocidad de respuesta en comparación con sus predecesores, detectores de calor. La segunda guerra mundial puso en escena los dispositivos de visión nocturna con los semiconductores basados en sales de plomo (PbS, PbSe y PbTe). Hay que tener en cuenta que todos estos desarrollos se basaban esencialmente en aproximaciones empíricas, las únicas sales de plomo disponibles eran en forma de cristales naturales cuyos niveles de impurezas eran totalmente incontrolables.¹

El advenimiento de la era de la información y la revolución de la tecnología de los semiconductores supuso un claro empuje al desarrollo de sistemas de detección de radiación infrarroja. La pieza clave fue el desarrollo de detectores de estado sólido en los que, tal y como ha ocurrido en toda la historia de la microelectrónica, el control de las impurezas de los materiales de base y la reproducibilidad de los procesos fue la llave del éxito.

1 INTRODUCCIÓN

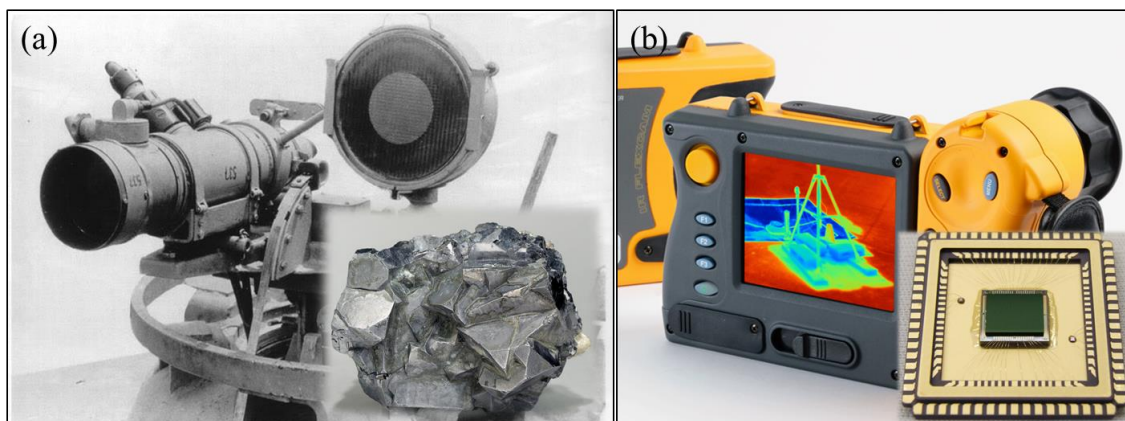


Figura 1.1 (a) Equipo de visión nocturna montado sobre un tanque Panther de la II guerra mundial. La figura enmarcada presenta el mineral de galena (PbS) a partir del cual se fabricaron los primeros dispositivos fotodetectores durante la II guerra mundial. (b) Cámara infrarroja actual. En la figura enmarcada se presenta un microchip fotodetector integrado con la electrónica de lectura.

La comparación mostrada en la Figura 1.1 intenta ilustrar el impacto de la revolución llevada a cabo por la tecnología de semiconductores, mostrando en (a) un equipo de visión nocturna montado sobre un tanque de la II Guerra Mundial, junto con el mineral bruto de galena (PbS) que utilizaban los científicos e ingenieros de aquella época para implementar equipos de visión nocturna y en (b) una cámara de infrarrojos actual, así como un microchip fotodetector integrado con la electrónica de lectura en el que el control de los procesos de fabricación y de las impurezas y dopados es crítico para conseguir las máximas características de operación.

En la actualidad encontramos aplicaciones de la detección de radiación IR en infinidad de campos. Además de las modernas aplicaciones militares (guiado de misiles, vigilancia), encontramos aplicaciones industriales como la identificación de fallos en sistemas de alta tensión o fallos en placas de circuito impreso, aplicaciones médicas como la localización de fenómenos que provocan incrementos locales de temperatura debidos a aumentos en la actividad celular (cáncer) o incluso en la visión a través del humo para facilitar la labor de los cuerpos de bomberos.

El rango IR del espectro se subdivide en varias zonas y existen diversos criterios para definir estas regiones, como el adoptado por la comisión internacional de la iluminación o el esquema ISO 20473. En esta tesis utilizaremos el esquema definido según las diferentes ventanas atmosféricas para la radiación IR y relacionado directamente con los diferentes materiales y tipos de detectores. La Tabla 1.1 y Figura

1.1 LA TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA EN EL INFRARROJO

Tabla 1.1 División del espectro infrarrojo

Designación	Abreviatura	Rango longitud de onda (μm)	Características y materiales
Infrarrojo cercano	NIR	0.7 – 1	Desde el final de la respuesta del ojo humano hasta la del Si
Infrarrojo corto	SIR	1 – 3	Desde el corte del Si hasta la primera ventana atmosférica del MIR. InGaAs cubre hasta 1.8 μm . Las sales de plomo cubren la región.
Infrarrojo medio	MIR	3 – 5	Cubierto por InSb, HgCdTe y parcialmente por PbSe
Infrarrojo largo	LIR	8 – 12	Ventana atmosférica cubierta por microbolómetros y HgCdTe
Infrarrojo lejano	FIR	12 – 30	Cubierto por silicio dopado y funcionando a temperaturas criogénicas

1.2 muestran estos rangos y su nomenclatura.² La molécula de agua presente en la atmósfera produce una fuerte absorción de la radiación en el rango de longitudes de onda de 5 – 8 μm , lo que limita el número de aplicaciones en esta banda.

Es posible clasificar los fotodetectores en dos grandes grupos según el mecanismo de detección que utilizan:³

1. Detectores térmicos: Basan su funcionamiento en la detección de un cambio de temperatura. Cuando la radiación IR ambiente que incide sobre el material del detector cambia, la temperatura del mismo cambiará hasta que se alcance el nuevo equilibrio térmico. Este cambio de temperatura en el material del detector causa un cambio en una característica física, y es ese cambio el que se mide para determinar

1 INTRODUCCIÓN

el cambio de temperatura experimentado y en última instancia la potencia óptica incidente. Los más comunes son los detectores piroeléctricos y los bolómetros.

- Cuando un cristal piroeléctrico se calienta (o enfría) la expansión (o contracción) de su estructura cristalina es anisótropa, produciendo la aparición de tensiones en el cristal. De la misma manera que sucede en los cristales piezoeléctricos, la aparición de estas tensiones anisótropas produce la aparición de un campo eléctrico dipolar, que puede ser medido como la aparición de una diferencia de potencial en el detector.
 - Por otro lado, los bolómetros son los detectores térmicos más sencillos, basando su funcionamiento en el cambio de resistencia eléctrica que experimentan al variar su temperatura. Este cambio de resistencia puede medirse haciendo pasar una pequeña corriente a través del bolómetro y midiendo la diferencia de potencial entre sus puntas o en un caso más sofisticado, usando un puente de Wheatstone por el cual no circule corriente cuando el puente se encuentre en equilibrio.
2. Detectores fotónicos: El principio de funcionamiento de los detectores fotónicos es radicalmente diferente. En general se mantienen trabajando a una temperatura

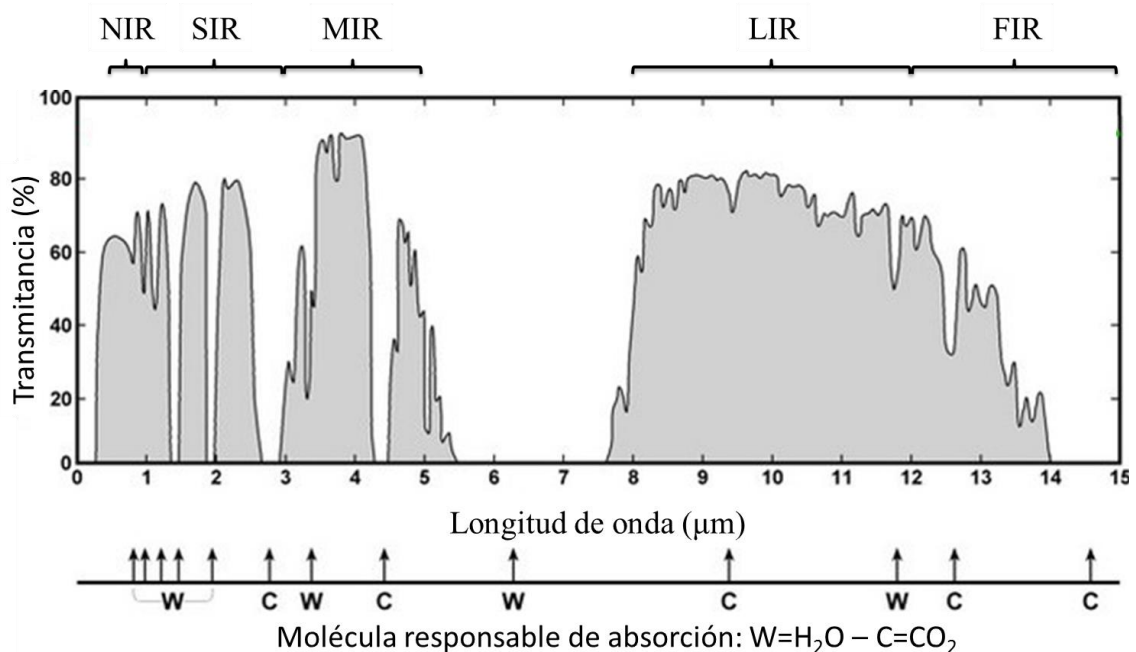


Figura 1.2 Gráfica que muestra las diferentes ventanas de transmisión del espectro infrarrojo a través de la atmósfera con la nomenclatura utilizada. Se indican las principales moléculas responsables de la absorción.

1.1 LA TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA EN EL INFRARROJO

constante y su principio de funcionamiento más usual se basa en la fotogeneración de portadores libres en un material semiconductor dado por las transiciones ópticas entre la banda de valencia y la banda de conducción. Se subdividen en dos grandes grupos: los fotoconductores y los fotodiodos.

- Los fotoconductores basan su funcionamiento en el cambio de resistencia eléctrica que experimentan cuando la radiación fotogenera portadores libres e incrementa la concentración de los mismos frente al estado de oscuridad. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el cambio de resistencia experimentado no es grande, generalmente menor al 1%. La razón fundamental se basa en que usualmente los materiales que se utilizan para detectar radiación IR son semiconductores de gap pequeño. Esto tiene como consecuencia que a temperatura ambiente, la excitación térmica sea lo suficientemente intensa como para producir una concentración de carga libre muy significativa que puede hacer que el incremento en la concentración de portadores dado por la iluminación sea despreciable. En general, este problema tiende a ser resuelto disminuyendo la temperatura del detector para evitar la generación intrínseca y utilizando técnicas de detección síncrona, que serán discutidas en el capítulo de técnicas experimentales.
- Mientras que en los fotoconductores, de manera simplificada, basta con disponer del material fotodetector y realizar buenos contactos óhmicos sobre el mismo, en un fotodiodo es además necesario obtener una unión pn en el material. De manera general, este tipo de fotodetectores funcionan polarizándose la unión en inversa y midiendo la fotocorriente generada por la iluminación IR. También pueden ser utilizados en modo fotovoltaico, situando el dispositivo en condición de circuito abierto y midiéndose el cambio de tensión experimentado al ser iluminados o en cortocircuito y midiendo la fotocorriente.

La tecnología actual ha alcanzado sensibilidades de detección muy destacables, pero existen importantes desventajas. Uno de los hándicaps más importantes que sufre la industria de los fotodetectores de infrarrojo es el hecho de que la mayoría de los materiales fotosensibles a la radiación infrarroja no son compatibles con las rutas de fabricación microelectrónica CMOS. Tanto el InGaAs como el PbSe, materiales que se utilizan actualmente en tecnología infrarroja, presentan importantes problemas tecnológicos al integrarlos sobre silicio, o al someterlos a procesos de fabricación

1 INTRODUCCIÓN

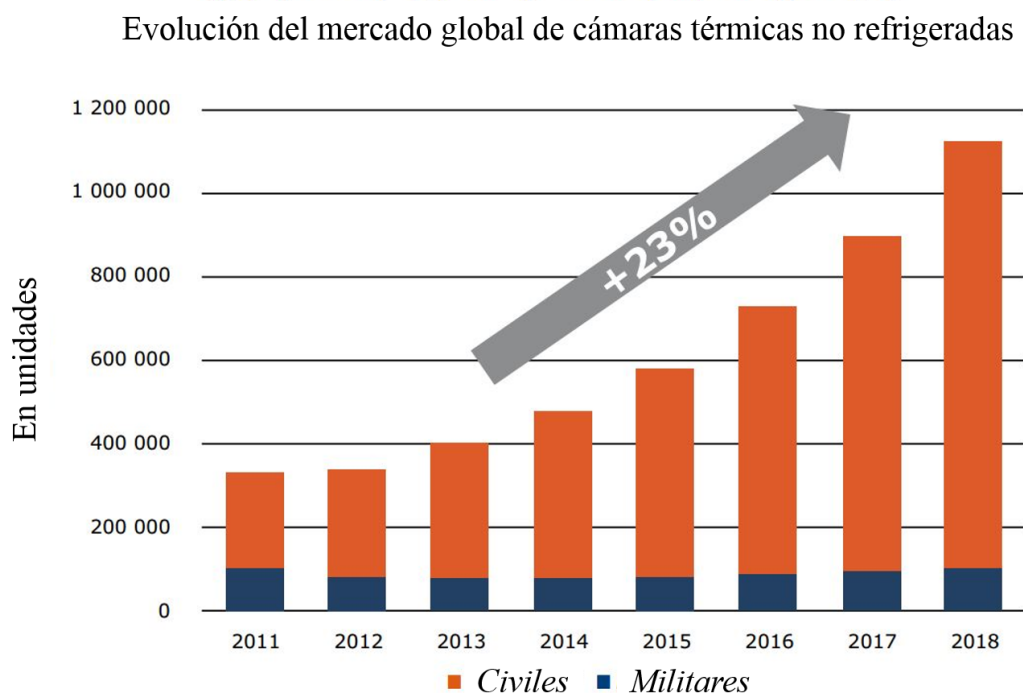


Figura 1.3 Gráfica que muestra la evolución y predicción del número de unidades vendidas de cámaras térmicas no refrigeradas en el ámbito civil y militar. Fuente: Yole Développement (www.yole.fr).

microelectrónica. Ello ha conllevado que el desarrollo de la tecnología infrarroja se haya ralentizado en comparación con el resto de áreas de la microelectrónica y por otro lado que los dispositivos actuales tengan un precio muy elevado.

Otra circunstancia importante a tener en cuenta es el de la temperatura de operación. Muchos de los actuales sistemas fotodetectores de infrarrojo han de operar a temperaturas criogénicas para obtener el mejor rendimiento. Esto conlleva un incremento aún mayor de los costes de fabricación así como una menor portabilidad de los dispositivos (cada detector debe llevar incorporado su propio sistema de criogenia, que en la mayoría de los casos resulta ser de mayor tamaño y peso que el propio dispositivo).

Además, los principales materiales utilizados resultan ser tóxicos, difíciles de reutilizar, contaminantes e incluso poco abundantes. Todo esto encarece de manera notable los costes asociados a la tecnología, debiendo cumplir criterios de seguridad para los trabajadores involucrados además de añadir procesos complejos de reciclaje de los productos contaminantes. A todo esto habría que incluir el impacto ecológico cuando la vida del dispositivo termina y este no se recicla de manera adecuada.

1.1 LA TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA EN EL INFRARROJO

Por todas estas razones, un fotodetector de IR basado en silicio y que operase a temperatura ambiente sería un claro competidor de las tecnologías actuales y abriría todo un nuevo campo de desarrollos tecnológicos. Por un lado, sería posible incluirlo en las rutas de fabricación CMOS, integrando en un mismo dispositivo de estado sólido el material fotosensible y la electrónica de lectura. Por otro lado, al no ser necesario enfriarlos darían lugar a una clara ventaja en cuanto a portabilidad y miniaturización. El silicio es un material no contaminante y mucho más abundante que los materiales que actualmente copan el mercado del IR. Estas razones, unidas a la clara disminución de los precios de fabricación, podrán dar lugar a beneficios comerciales e industriales que producirán un incremento del mercado global de este tipo de tecnologías, tal y como se muestra en las predicciones expuestas en la Figura 1.3

Se han realizado avances en la línea de utilizar detectores basados en silicio para poder integrarlos monolíticamente con el circuito de lectura, pero la mayoría se basan en procesos físicos que implican temperaturas de operación criogénicas para poder obtener sensibilidades destacables. Podemos subrayar dos tipos de detectores basados en silicio, los detectores de IR de barrera Schottky de siliciuro y los de silicio extrínseco.

- Los detectores de IR de barrera Schottky de siliciuro basan su funcionamiento en el fenómeno de fotoemisión interna que se produce en una unión schottky entre un metal y un semiconductor. Los mejores resultados se obtienen con uniones formadas con siliciuros de iridio o platino. Por ejemplo, ya en el año 1995 Mitsubishi Electronic Corporation presentó una cámara de IR que utilizaba en el plano focal una matriz de 1024×1024 elementos de PtSi.
- Los detectores basados en silicio extrínseco centran su funcionamiento en el dopado con impurezas poco profundas como In, Ga o As y a la fotoexcitación de los niveles introducidos por las impurezas cuando se ilumina el material a temperaturas criogénicas. Han dado lugar a una arquitectura de detector denominada de banda de impurezas bloqueada (blocked impurity band o BIB).

Por tanto, el mayor desafío al que nos enfrentamos para continuar desarrollando la tecnología infrarroja es el de extender la fotorrespuesta del silicio a radiación de longitud de onda mayor que $1.1 \mu\text{m}$ a temperatura ambiente, convirtiéndolo en un material totalmente integrable con la tecnología CMOS y eficiente para trabajar en el SIR (bandas de telecomunicaciones) y en el MIR (visión nocturna y temperatura de

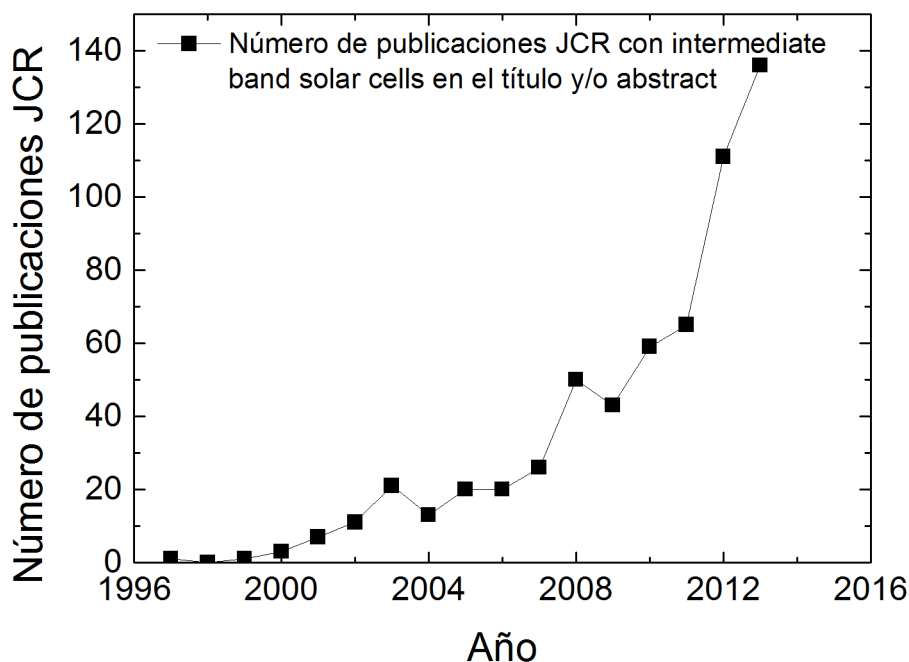


Figura 1.4 Evolución del número de publicaciones *Journal citations reports* (JCR) con las palabras *intermediate band solar cells* en el título y/o abstract.

cuerpos y objetos). En el apartado siguiente exploraremos un concepto que podría dar solución a este reto.

Excelentes referencias bibliográficas que cubren y profundizan tanto los temas históricos como técnicos tratados en este apartado se pueden encontrar en el capítulo 9 de la Ref.¹ así como en la monografía.²

1.2 LOS SEMICONDUCTORES DE BANDA INTERMEDIA

El concepto de material de banda intermedia (BI) debe su origen a los científicos Antonio Luque y Antonio Martí.⁴ En el año 1997 propusieron, en el marco de una nueva generación de dispositivos fotovoltaicos, el concepto de célula solar de BI. En su trabajo original, calcularon bajo condiciones de idealidad eficiencias que no solo superarían el límite termodinámico de Shockley y Queisser para células de una unión, sino también el de células tándem que usan dos semiconductores de diferente gap, con eficiencias teóricas de hasta un 63 %.

La Figura 1.4 refleja el interés de la comunidad científica por el desarrollo de los materiales y células de banda intermedia. Presenta la evolución del número de

1.2 LOS SEMICONDUCTORES DE BANDA INTERMEDIA

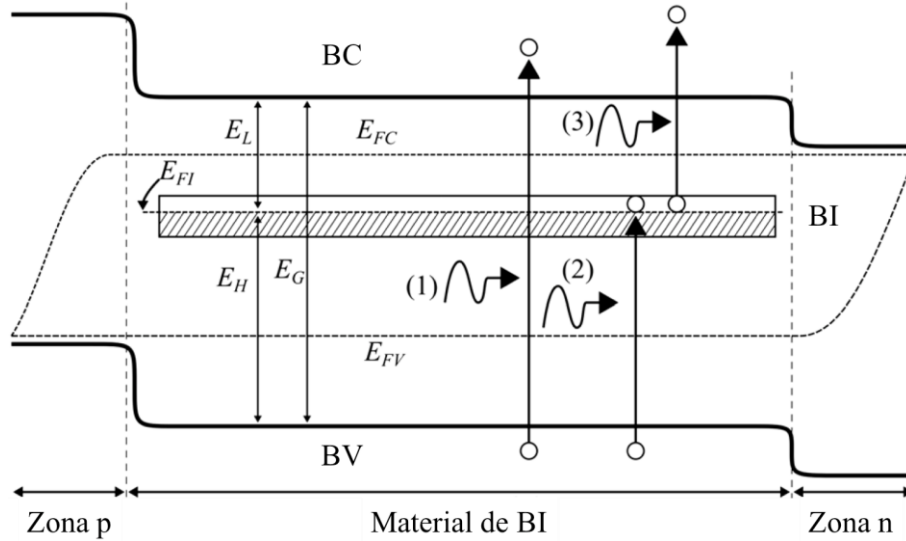


Figura 1.5 Esquema de la estructura de bandas de un material de banda intermedia situado entre un material semiconductor tipo p y uno tipo n. Se indican las tres posibles transiciones ópticas permitidas en el material de BI.

publicaciones del *Journal of Citation Reports* (JCR) con las palabras exactas *intermediate band solar cells* en el título y/o *abstract* y se puede observar el crecimiento exponencial en el número de publicaciones.

El concepto fundamental de célula solar de BI se ha ilustra en la Figura 1.5. Consiste en generar en el seno del gap de un material semiconductor una banda de estados permitidos. La posición energética de la banda para maximizar la eficiencia dependerá tanto del gap del material de base como de los valores energéticos de los electrones de valencia de los átomos dopantes que formen la BI. De esta manera, sería posible fotogenerar portadores libres adicionales mediante la absorción de fotones con energía menor a la del gap del semiconductor huésped, ya que estarían permitidas las transiciones banda de valencia \rightarrow banda intermedia (BV \rightarrow BI, transición 2, Figura 1.5), así como la transición banda intermedia \rightarrow banda de conducción (BI \rightarrow BC, transición 3, Figura 1.5), además de la transición intrínseca banda de valencia \rightarrow banda de conducción (BV \rightarrow BC, transición 1, Figura 1.5). Consecuentemente, la corriente fotogenerada aumentaría, al poder aprovechar un mayor rango de energías del espectro solar, lo que en última instancia podría dar lugar a un incremento de la eficiencia del dispositivo. Con estas características, el concepto de semiconductor de BI resulta muy interesante para aplicarlo en fotodetectores de infrarrojo, pues permitiría transiciones

1 INTRODUCCIÓN

ópticas de energía menor que la del gap del semiconductor huésped, dando lugar a la fotodetección de radiación desplazada hacia el rango infrarrojo del espectro.

Existen varias características que la BI ha de cumplir para actuar de manera adecuada en una célula solar o en un fotodetector de infrarrojos.^{5,6} Por un lado la banda intermedia tiene que tener una cierta dispersión y no ser un estado discreto para evitar la recombinación no radiativa⁷, ha de estar aislada de la BV y la BC para evitar los procesos de termalización y ha de estar parcialmente llena y por tanto tener un carácter metálico. Una banda intermedia vacía tendría una probabilidad nula de transiciones BI – BC, al no tener portadores que excitar, mientras que una banda llena imposibilitaría las transiciones BV – BI, al no disponerse de estados accesibles hacia los que promocionar portadores. Esta última condición es crítica para la aplicación de un material de BI en células solares, mientras que no sería necesaria para un fotodetector de infrarrojos, pues bastaría con poder aprovechar una de las transiciones *sub-bandgap*.

Alejándonos ligeramente de las características de las células solares de BI y observando el material y sus propiedades desde un punto de vista más fundamental, podemos concluir que la característica más interesante es que un material de BI sería capaz de extender la fotorrespuesta de un semiconductor dado hacia energías de los fotones *sub-bandgap*. En el caso que nos atañe, la implementación de una BI en silicio podría extender su respuesta hacia energías de los fotones menores de 1.12 eV (longitudes de onda mayores a 1.1 μm). Por lo tanto, la aproximación de la BI en silicio sería una posibilidad a tener en cuenta para superar las limitaciones de la tecnología IR planteadas en el apartado anterior.

Pasaremos a comentar las diferentes tecnologías que actualmente se utilizan para obtener materiales de BI. Tres son los casos más notables y se basan en tres principios fundamentales: estructuras de baja dimensionalidad, aleaciones altamente desajustadas y centros profundos en concentraciones superiores a la transición aislante – metal.

Estructuras de baja dimensionalidad (puntos cuánticos)

El concepto básico de esta estructura es el de introducir puntos cuánticos de un material semiconductor de gap menor en el volumen de un material semiconductor de gap mayor.⁸ Los puntos cuánticos en estas condiciones crean pozos cuánticos de potencial en el gap del semiconductor huésped. Estos pozos cuánticos tienen niveles discretos determinados por la anchura del pozo. Si la periodicidad y distancia espacial

1.2 LOS SEMICONDUCTORES DE BANDA INTERMEDIA

entre los puntos cuánticos es la adecuada, estos niveles discretos asociados a cada pozo pueden llegar a solaparse, dando lugar a una banda de estados permitidos. La mayoría de las células solares de BI fabricadas basadas en esta aproximación se han compuesto de In(Ga)As/GaAs. Se ha demostrado el principio de operación de célula de BI en estas estructuras, mediante el experimento de dos fotones.^{9, 10}

Aleaciones altamente desajustadas (Highly Mismatched Alloys HMA)

Este tipo de materiales se basan en aleaciones de semiconductores compuestos en los que se sustituye una de las especies atómicas por un elemento isoelectrónico con una gran diferencia en cuanto a tamaño y/o electronegatividad. La interacción entre los niveles introducidos por la especie altamente desajustada con la estructura de bandas del semiconductor original puede dar lugar a un desdoblamiento de una de las bandas, dando lugar a una estructura similar a una banda intermedia. Los ejemplos más destacados de esta familia de materiales son el $\text{GaN}_{1-x}\text{As}_x$, el $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$, y semiconductores de los grupos II – VI, como el $\text{ZnTe}_{1-x}\text{S}_x$ y el $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$.^{11, 12} Eficiencias cuánticas *sub-bandgap* han sido medidas en células basadas en este concepto,¹³ así como observaciones del experimento de dos fotones.¹⁴

Semiconductores de BI en láminas delgadas basados en impurezas profundas

El concepto de banda de impurezas es un concepto que data de los años 50,^{15, 16} y se basa en dopar fuertemente un semiconductor con especies poco profundas energéticamente, es decir, próximas a la banda de valencia o a la banda de conducción. Es, de hecho, el concepto básico de los detectores de banda de impurezas bloqueada (BIB). El planteamiento de esta nueva aproximación presenta una importante diferencia frente a la BIB. Las especies a introducir serán profundas, de tal manera que creen estados localizados en el gap del semiconductor a energías lejanas de las BV y BC. En condiciones adecuadas que se discutirán posteriormente, sería posible obtener una BI a partir de estos centros profundos. La posible ventaja de esta nueva BI frente a los actuales fotodetectores de BIB, es que estos últimos han de actuar a temperaturas criogénicas, puesto que a temperatura ambiente, al estar los niveles de impureza situados muy cerca de la BC o de la BV, la generación térmica es tan intensa que enmascara cualquier proceso de fotogeneración. Sin embargo, en una BI, situada a energías más alejadas de la BC o de la BV, la generación térmica a temperatura ambiente puede llegar a ser lo suficientemente pequeña frente al proceso de

1 INTRODUCCIÓN

fotogeneración, de tal manera que nos permita disponer de un fotodetector infrarrojo basado en silicio que opere a temperatura ambiente.

En la primera parte de esta tesis se adoptará la aproximación de semiconductores con banda de impurezas profundas para afrontar el reto propuesto de extender la respuesta IR en silicio a temperatura ambiente. Las razones por las que se decide adoptar esta aproximación son directas: las estructuras de baja dimensionalidad en silicio, aunque podrían constituir una línea de investigación potencialmente factible, encarecerían drásticamente los costes de producción del dispositivo final, lo que podría dar lugar a una falta de competitividad frente a las tecnologías existentes. Por otro lado, en las aleaciones altamente desajustadas, por definición, no tienen cabida materiales que no sean semiconductores compuestos.

Asimismo, y como fruto de una estancia de investigación en el Lawrence Berkeley National Laboratory (California, USA), se dedicará un capítulo de esta tesis a estudiar el sistema ZnO dopado con vanadio en el marco de las aleaciones altamente desajustadas. La justificación de este estudio se basa en que el dispositivo final fotodetector podría llegar a implementar un óxido conductor transparente (Transparent conductive oxide o TCO) como contacto frontal.¹⁷ El ZnO dopado con ciertos elementos como el aluminio se enmarca dentro de los TCO.¹⁸ Por ello, un estudio sobre este tipo de materiales enmarcado en las aleaciones altamente desajustadas resulta conveniente, permitiendo abarcar tanto el conocimiento de TCOs como el de materiales de BI.

1.3 LA FORMACIÓN DE UN MATERIAL DE BI Y EL LÍMITE DE MOTT

La aproximación de obtener un material de BI a partir de una banda de impurezas profundas parte del concepto de la transición aislante – metal. Esta transición se produce cuando en un semiconductor huésped se introducen impurezas que generen niveles localizados en el gap. Cuando la concentración de impurezas es tal que la proximidad espacial entre ellas es la adecuada, las funciones de onda asociadas a sus electrones comenzarán a interactuar entre unas impurezas y otras. Esta interacción puede dar lugar a un solapamiento de las funciones de onda. Debido al principio de

1.3 LA FORMACIÓN DE UN MATERIAL DE BI Y EL LÍMITE DE MOTT

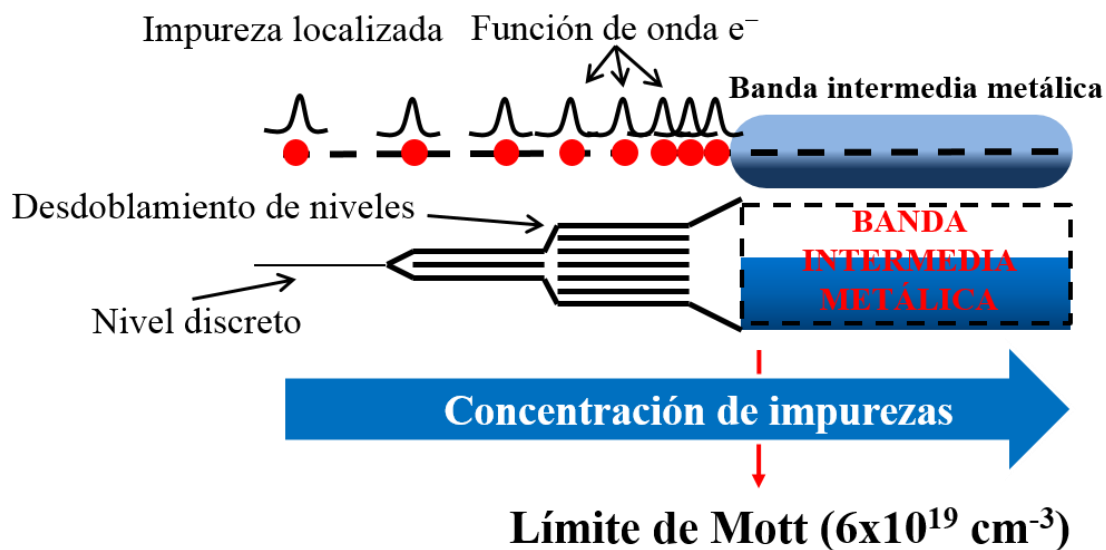


Figura 1.6 Esquema para ilustrar la formación de una BI a partir de la aproximación de centros profundos.

exclusión de Pauli (los electrones son fermiones y por tanto han de obedecer la estadística de Fermi-Dirac) este solapamiento implicará a su vez un desdoblamiento de los niveles de energía, que en última instancia dará lugar a la formación de una banda. Por analogía, el mecanismo es similar a cuando se estudia la formación de bandas en un cristal, por ejemplo silicio, cuando los orbitales s y p comienzan a interactuar a medida que se reduce la distancia entre los átomos. La Figura 1.6 sirve para ilustrar el concepto de límite de Mott y la formación de una material de BI a partir de la aproximación de centros profundos, tal y como se ha comentado a lo largo de este párrafo.

La introducción de impurezas profundas en un semiconductor siempre se ha asociado a un efecto contraproducente para las propiedades optoelectrónicas del material. Los niveles profundos creados por estas impurezas actúan generalmente como trampas, incrementado la tasa de recombinación no radiativa y disminuyendo el tiempo de vida de los portadores fotogenerados^{7, 19}. En general, cuando un nivel localizado actúa capturando un portador libre, su estado de carga eléctrica varía, de tal manera que para acomodarse energéticamente en el cristal adoptará una nueva posición energética que favorezca la recombinación del portador capturado.

Un escenario diferente tiene lugar cuando se ha superado la concentración límite de estas impurezas para formar una banda. En esta situación, tal y como se explica mediante precisos resultados mecano cuánticos de formación de BI aplicados al sistema

1 INTRODUCCIÓN

$\text{Ti}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$,²⁰ y en un esquema del diagrama de configuraciones,²¹ un portador que se fotogenera hacia la BI o caiga en la BI desde la BC, no alterará la estabilidad energética de la banda, puesto que el cambio de energía electrostático dado por el nuevo portador se repartirá por todo el cristal a través de los átomos de las impurezas que ahora interaccionan entre sí. La consecuencia última de este fenómeno es que, teóricamente, habría una recuperación o al menos un cambio de tendencia en el tiempo de vida de los portadores fotogenerados. La recuperación del tiempo de vida en estos sistemas ha sido discutida teóricamente en la Ref.²² a pesar de existir evidencias experimentales de dicha recuperación.²³

El valor límite de concentración a partir del cual se obtendría una banda intermedia recibe el nombre de límite de Mott o límite de la transición aislante – metal. La obtención teórica de este límite no es un proceso sencillo ni general, pues depende, entre otros factores, del tamaño de la impureza, de su electronegatividad o del semiconductor huésped.²⁴ En esta tesis utilizaremos un valor teórico de referencia de $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Se ha decidido utilizar este valor de referencia ya que, aunque fue calculado para una impureza genérica en un semiconductor genérico, está directamente encuadrado en la teoría de los materiales de BI.²¹ Este límite de referencia teórico ha sido comprobado experimentalmente en el sistema de silicio impurificado con titanio, en donde se mostró la formación de la BI para concentraciones de titanio de alrededor de 10^{20} cm^{-3} .²⁵

Esta aproximación ha sido estudiada principalmente en silicio. Dos han sido hasta ahora los tipos de impurezas más utilizados: Por un lado elementos del grupo VI como el azufre o el selenio, y por otro lado elementos de transición, como es el caso del titanio. En la línea de impurificar el silicio en altas concentraciones con Ti se han obtenido resultados muy destacables, tales como medidas del coeficiente de absorción *sub-bandgap* del orden de $5 \times 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$,²⁶ estudio de los tiempos de vida de los portadores fotogenerados,²³ intensos valores de fotoconductancia *sub-bandgap* a temperaturas de 90 K,^{27, 28} y medidas eléctricas que han demostrado la formación de la BI en la región altamente impurificada.^{25, 29, 30} En la línea de silicio impurificado con S o Se se han realizado importantes avances, tales como una intensa absorción *sub-bandgap*,³¹ estudios de los tiempos de vida,³² y el control del nivel de Fermi dentro de la BI mediante procesos de codopado.^{33, 34}

1.3 LA FORMACIÓN DE UN MATERIAL DE BI Y EL LÍMITE DE MOTT

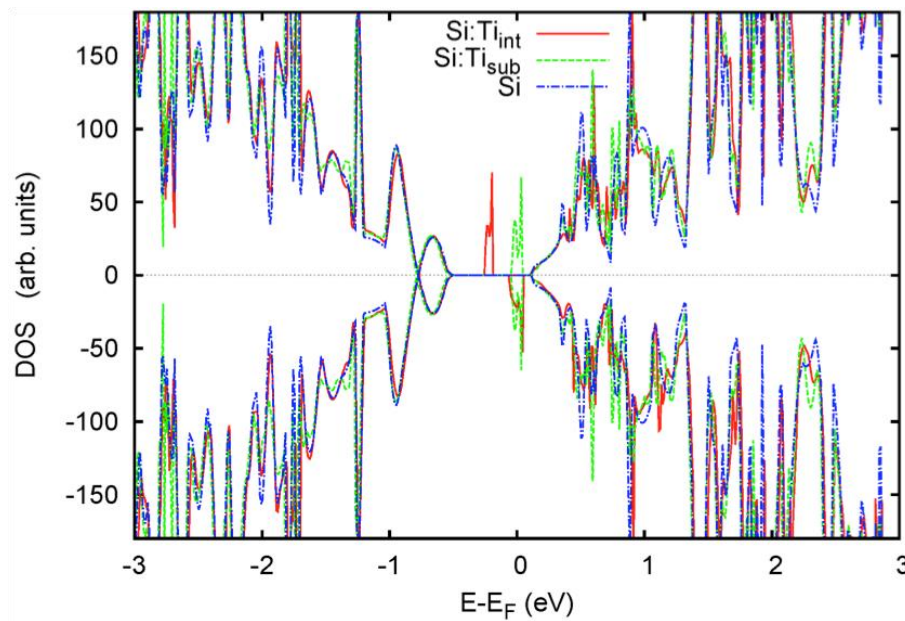


Figura 1.7 Densidades de estados calculadas cuánticamente para átomos de Ti situados en posiciones intersticiales y en posiciones sustitucionales, compara con la densidad de estados de un Si puro.

Por otro lado, en el marco de la investigación teórica hay que destacar los resultados obtenidos para ambos sistemas para identificar en primer lugar la formación de la BI mediante cálculos cuánticos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) incluyendo la polarización de espín.^{35, 36} Se ha mostrado que en el caso del sistema de silicio impurificado con titanio, aunque ambas posiciones, sustitucional e intersticial, son termodinámicamente inestables, la posición intersticial es menos inestable.³⁷ Esta predicción ha sido experimentalmente verificada mediante medidas de espectrometría Rutherford de iones retrodispersados.³⁸ En la Figura 1.7 se muestra comparativamente las densidades de estados (DOS) calculadas cuánticamente para el titanio en posición intersticial (Ti int) y en posición sustitucional (Ti sub) con el Si puro.

Asimismo, estos estudios basados en cálculos cuánticos han dado importantes resultados para el sistema de silicio impurificado con calcogenuros, calculándose la estructura electrónica del material, la modulación de la población de portadores en la BI mediante diferentes codopados así como las transiciones ópticas a partir de la constante dieléctrica del material, determinándose la dependencia del coeficiente de absorción con la energía de los fotones.³⁴

1.4 EL DESAFÍO TECNOLÓGICO

Llegados a este punto nos planteamos la pregunta directa de cómo fabricar y caracterizar un material de banda intermedia basado en silicio mediante la aproximación de centros profundos. Este desafío fue planteado por los trabajos experimentales del Grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica (LDM) de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), el Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos (GCMDE) de la Universidad de Valladolid (UV) y los estudios teóricos del Grupo de Cálculos Cuánticos (GCC) del IES de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM), en los que se enmarca la tesis actual. Los trabajos previos a esta tesis se dirigieron al estudio del sistema de Si supersaturado con Ti y han sido la base de tres tesis doctorales,³⁹⁻⁴¹ y numerosas publicaciones internacionales.^{27, 30, 37}

En estos trabajos previos se realizó una primera aproximación al problema pero, tal y como ocurre con toda investigación en un campo desconocido, surgieron nuevos interrogantes y problemas por resolver. Por otro lado, en estos trabajos no se exploraron las propiedades de los materiales de BI desde el punto de vista de aplicaciones como fotodetectores y todo el esfuerzo se enfocó al campo de las células solares.

En esta tesis se pretende dar respuesta a estos nuevos interrogantes, profundizando en el conocimiento de los materiales de BI basados en impurezas profundas. Para ello se explorarán las propiedades optoelectrónicas del silicio impurificado con vanadio, cromo y zirconio y se realizará un enfoque dirigido hacia posibles aplicaciones en fotodetección de radiación infrarroja a temperatura ambiente.

Uno de los primeros desafíos que habrá que encarar es el del control del proceso tecnológico de fabricación para obtener los materiales de BI. En el apartado anterior se indicó que el límite de concentración necesario para obtener la BI se encuentra en el orden de $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Los límites de solubilidad del Ti, V, Cr y Zr en silicio se encuentran en el rango de $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,⁴²⁻⁴⁴ es decir, entre 6 y 5 órdenes inferiores al límite de Mott. Por tanto, nos encontramos ante un importante desafío tecnológico: Cómo introducir, y lo que es más importante, mantener termodinámicamente en equilibrio estas impurezas en la red del silicio, obteniendo una buena calidad cristalina final.

Únicamente mediante el uso de técnicas de procesamiento fuera del equilibrio termodinámico será posible superar este reto. La implantación iónica se presentará como la técnica adecuada para introducir las altas concentraciones de impurezas requeridas. Sin embargo, todo proceso de implantación iónica lleva asociado un importante deterioro de la estructura cristalina del sustrato implantado. La red cristalina sufre un constante bombardeo por los iones implantados que van perdiendo su energía en una serie de colisiones electrónicas y nucleares hasta finalmente detenerse en alguna posición de la red. El resultado se traducirá en un dañado de la red por implantación iónica que degradará importantes parámetros eléctricos del nuevo semiconductor, como pueden ser los tiempos de vida de los portadores y su movilidad.

Con el fin de recuperar la estructura cristalina del material, manteniendo las altas concentraciones de impurezas, será necesario realizar un tratamiento térmico fuera del equilibrio termodinámico. Cualquier tratamiento térmico en equilibrio termodinámico favorecerá la expulsión de las impurezas introducidas en concentraciones varios órdenes de magnitud superiores al límite de solubilidad sólida, o promoverá la formación de fases secundarias como siliciuros de los diferentes metales implantados.

Por tanto, la técnica seleccionada para recuperar la estructura cristalina será el recocido por láser pulsado (*pulsed laser annealing*, PLA o *pulsed laser melting*, PLM). En el siguiente capítulo de esta tesis se darán más detalles del proceso tecnológico.

1.5 OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El objetivo principal de esta tesis doctoral será el de extender la respuesta infrarroja del silicio a temperatura ambiente. Para ello adoptaremos la aproximación de materiales de BI basados en centros profundos y seleccionaremos los metales de transición Ti, V, Cr y Zr y como posibles candidatos. Partiremos del conocimiento previo adquirido por el grupo de LDM de la UCM, el grupo GCMDE de la UV y el grupo GCC de la UPM en el sistema de Si supersaturado con Ti, que han sido recogidos en tres tesis doctorales y numerosas publicaciones internacionales.

Este objetivo principal se intentará alcanzar a través de un proceso de superación de objetivos secundarios.

1 INTRODUCCIÓN

En primer lugar, centraremos nuestros esfuerzos en obtener láminas de silicio supersaturado con estos metales de transición usando las técnicas de la implantación iónica y el PLM. Fabricaremos un amplio abanico de muestras en las que se habrán variado de manera sistemática parámetros clave de estos procesos de fabricación, tales como la dosis de implantación y la densidad de energía del PLM.

Esto nos permitirá analizar en profundidad el efecto que el proceso tecnológico tendrá en los materiales finales. En concreto, el siguiente subobjetivo será el de analizar las propiedades de transporte eléctrico en oscuridad, lo que nos permitirá obtener importantes propiedades del material como su movilidad o su concentración de portadores, información indispensable para averiguar si se ha formado un material de BI.

A continuación se estudiará la fotoconductividad *sub-bandgap* de los nuevos materiales, parámetro clave en la búsqueda de un dispositivo fotodetector. Se explorará la variación de este parámetro con la temperatura, intentando comprender los mecanismos fundamentales que puedan incrementar la fotorrespuesta.

Por último, con el conocimiento adquirido, se planteará una modificación del proceso de fabricación con el fin de poder extender la respuesta IR del silicio a temperatura ambiente.

Asimismo, tal y como se comentó anteriormente, se estudiará el sistema ZnO dopado con vanadio con el objetivo de estudiar las posibilidades de un posible TCO y además avanzar en los conocimientos de los materiales de BI basados en aleaciones altamente desajustadas.

1.6 ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

Tras esta introducción, en el capítulo 2 se describirán las particularidades de las técnicas experimentales utilizadas tanto para los procesos de fabricación como para la caracterización.

A continuación, el capítulo 3 presentará los resultados de caracterización estructural de las muestras de Si supersaturado con V y obtenidos mediante las técnicas de espectrometría de masas de iones secundarios, microscopía electrónica de transmisión y por último espectrometría Rutherford de iones retrodispersados. Durante

el desarrollo de esta tesis no fue posible caracterizar estructuralmente los materiales de Si supersaturado con Cr o Si supersaturado con Zr.

El capítulo 4 presentará un análisis de las propiedades de transporte en oscuridad de los materiales de Si supersaturado con metales de transición, centrando nuestra atención en las implicaciones que el proceso tecnológico ha tenido en las propiedades de las láminas finales.

Un estudio exhaustivo de las propiedades fotoconductoras de las láminas estudiadas se presentará en el capítulo 5, cuyo objetivo principal será el de desvelar los mecanismos fundamentales que incrementan la fotoconductividad de los materiales.

El capítulo 6 presentará una nueva aproximación en el proceso de fabricación de Si supersaturado con Ti que demostrará finalmente la posibilidad de extender la respuesta IR en silicio a temperatura ambiente.

El estudio del ZnO dopado con vanadio se presentará en el capítulo 7, en el marco del estudio de nuevos TCOs y las aleaciones altamente desajustadas.

Cada capítulo de resultados finalizará presentando las conclusiones más importantes. Por último, esta tesis doctoral finalizará presentando unas consideraciones finales así como las posibles líneas de trabajo futuro para progresar hacia el dispositivo final fotodetector.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo está dividido en tres bloques principales: fabricación de muestras, caracterización estructural y caracterización optoelectrónica. Para cada bloque se describirán las técnicas experimentales utilizadas, dando una breve descripción de los fundamentos y centrando nuestra atención en las singularidades de los equipos utilizados.

2.2 FABRICACIÓN DE MUESTRAS

En este apartado se describirán los procesos tecnológicos utilizados para fabricar las láminas de silicio supersaturado con metales de transición así como las características particulares de los equipos utilizados. Asimismo se describirán los detalles del sistema utilizado para crecer las láminas de ZnO dopadas con vanadio.

2.2.1 Implantación iónica

La técnica de la implantación iónica es un proceso fuera del equilibrio termodinámico que permite introducir prácticamente cualquier impureza ionizada en un material determinado.⁴⁵ Es el método más común de dopado de semiconductores y es extensamente utilizado por la industria microelectrónica.⁴⁶ También podemos encontrar usos de la implantación iónica en otras áreas con el fin de modificar las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas de diversos materiales.

Una de las principales ventajas que presenta esta técnica es el preciso control y reproducibilidad del tipo, el número y la profundidad de las impurezas introducidas en el material implantado así como su compatibilidad con los procesos planares.

Los procesos de implantación iónica realizados en esta tesis se llevaron a cabo en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense de Madrid. La Figura 2.1 presenta una fotografía del implantador iónico utilizado. Este implantador es un modelo VARIAN CF3000 reformado por la empresa I.B.S. Francia.



Figura 2.1 Fotografía del implantador iónico modelo VARIAN CF3000 modificado por IBS Francia utilizado durante esta tesis doctoral.

A continuación se describirán de manera general los subprocesos de los que se compone una implantación iónica, para posteriormente describir los detalles y características concretas de la instalación utilizada en esta tesis:

1. El vacío inicial resulta crítico para optimizar los procesos de implantación iónica. De esta manera se evitan problemas de contaminación cruzada así como para maximizar el recorrido libre medio de los iones acelerados. Vacíos típicos de operación se encuentran en el orden de $\sim 10^{-7}$ mbar.
2. El proceso se inicia con la obtención de un plasma con las especies del elemento a implantar. El plasma se genera en la fuente de ionización. El método para iniciar el plasma dependerá del tipo de fuente y precursor utilizado.
3. Mediante una tensión variable, en nuestro caso de hasta 32 kV, se extraen los iones de la fuente de ionización.
4. Los iones se aceleran y dirigen hacia el analizador de masas. Este elemento consiste en un electroimán cuya corriente determinaremos de tal manera que únicamente la especie iónica que cumpla la relación carga – masa – velocidad determinada atraviese esta sección y sea implantada en el material. Es un punto crítico del implantador pues determina la pureza del haz a implantar.

5. A la salida del analizador de masas, el haz a implantar sufre una nueva etapa de aceleración.
6. A continuación, el haz iónico entrará en el tramo del cuadrupolo, encargado de enfocar y colimar el haz. A continuación, una serie de lentes electrostáticas, además de dirigir el haz hacia la muestra, le aplicarán un barrido en direcciones perpendiculares, lo que permitirá implantar homogéneamente toda la muestra.
7. Finalmente el haz iónico alcanzará la muestra situada en la cámara de implantación. La muestra se sitúa en una caja de Faraday, de tal forma que los iones implantados contribuyen a la carga total colectada. De esta forma se obtiene la dosis de implantación, que se define como la cantidad de iones implantados por cm^2 .
8. Hacer notar que todo el sistema se encuentra compartimentado mediante una serie de válvulas en varias zonas del implantador. De esta manera es posible romper el vacío en la zona de la cámara de implantación para colocar las muestras a implantar sin romper el alto vacío del resto de la instalación.

Dos de los parámetros básicos que definen cualquier proceso de implantación iónica son la dosis y la energía de implantación. La dosis se define como la cantidad de iones implantados por unidad de superficie, generalmente en cm^{-2} . También se puede definir como la integral del perfil de concentración en profundidad de los átomos implantados. Para obtener esta medida, la muestra se sitúa en una caja de Faraday haciendo buen contacto eléctrico, de tal manera que la carga total implantada se recoge en un integrador de corriente. Esta corriente se mide gracias a que por cada ion implantado en la muestra (carga positiva) un electrón es extraído desde tierra hacia el amperímetro para preservar la neutralidad de carga. Integrando la corriente frente al tiempo obtendremos la carga total implantada:

$$Q = \int I dt \quad (2.1)$$

Dividiendo esta carga total por la carga individual de los iones obtendremos el número total de iones implantados,

$$n = \frac{Q}{q} \quad (2.2)$$

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Que dividiremos por la superficie total con el fin de obtener la dosis final:

$$\text{dosis} = \frac{n}{S} \text{ (cm}^{-2}\text{)} \quad (2.3)$$

Las colisiones ion implantado – átomo de la red, pueden dar lugar a la generación de electrones secundarios. Es importante que estos electrones secundarios no abandonen la muestra, pues de lo contrario podrían falsear la medida de la dosis, al ser contados como un ion implantado. Para ello, el sistema dispone de un campo eléctrico para reflejar estos electrones y reenviarlos hacia la muestra.

La energía de implantación, que es la energía ganada por los iones en las sucesivas etapas de aceleración, será un parámetro fundamental para definir el perfil de dopado, correspondiendo energías más altas a perfiles más profundos.

Otra característica importante del proceso de implantación iónica en materiales cristalinos es el fenómeno de canalización o en inglés conocido como *channeling*. Este efecto es debido a que los iones altamente energéticos que inciden sobre la superficie de la muestra pueden llegar a encontrar direcciones preferentes de la orientación cristalina de tal manera que se reduce de manera considerable la densidad de colisiones con los átomos de la red. Por ello la pérdida energética de los mismos será menor y podrán profundizar mucho más en la red del semiconductor. Además, el perfil será más impredecible, puesto que dependerá de la estructura cristalina y la cantidad de defectos que presente el cristal.

Para reducir este fenómeno en el caso de semiconductores cristalinos, la implantación suele realizarse formando un ángulo de entre $7^\circ - 9^\circ$ entre el vector superficie de la muestra y el vector velocidad de los iones incidentes. Esto es así porque las muestras cristalinas presentan una dirección cristalográfica determinada de crecimiento del cristal. En el caso de no girar la muestra entre $7^\circ - 9^\circ$, el haz de iones sería paralelo a la dirección de crecimiento del cristal, lo cual incrementaría notablemente el fenómeno de canalización. Al inclinar de esta manera la muestra, se presenta al haz incidente una superficie con los átomos dispuestos en un mayor grado de aleatoriedad, como si el material fuese amorfo. La Figura 2.2 presenta una visualización de la cara vista por el ion incidente en función del ángulo de inclinación con respecto a uno de los planos principales. Hay que indicar que el hecho de girar la muestra $7^\circ - 9^\circ$

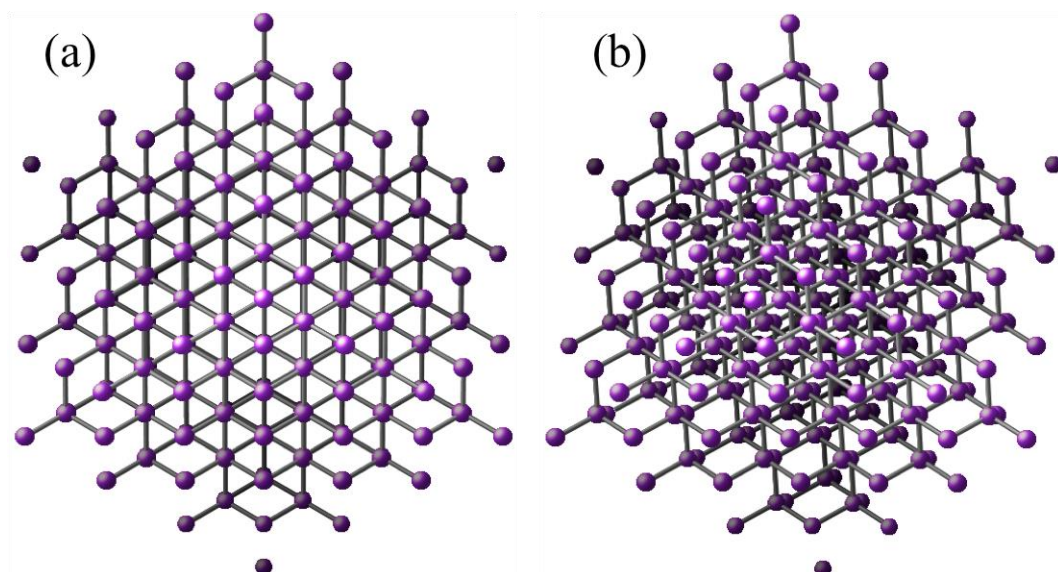


Figura 2.2 (a) Representación de la estructura atómica del silicio vista en la dirección (111). (b) Representación de la estructura atómica del silicio girada 7° con respecto a la dirección (111).

con respecto al haz incidente reducirá el efecto de canalización pero no lo eliminará del todo.

Este implantador puede alcanzar energías máximas de hasta 200 keV con una tensión de extracción variable desde 0 hasta 32 keV y dispone de un portasustratos con inclinación ajustable. Asimismo, toda la línea del haz se encuentra apoyada por sistemas de alto vacío, entre los que podemos encontrar una bomba difusora y dos bombas criogénicas. Las implantaciones se pueden llevar a cabo a temperaturas del portasustratos desde 600 °C hasta temperatura del nitrógeno líquido. Dado que el implantador iónico se encuentra a una tensión de 200 kV en operación, el control del mismo y la medición de las variables de control no se podrían realizar sin un medio efectivo de aislamiento. Por esta razón el control y la comunicación de los diferentes instrumentos del implantador se llevan a cabo con un cableado de fibra óptica. Para las implantaciones de las muestras analizadas en esta tesis se utilizaron dosis en los rangos de $10^{13} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y energías en los rangos de 35 – 170 keV. Todas las implantaciones se realizaron a una temperatura de unos 22 °C, temperatura a la cual se encuentra refrigerado el portasustratos del implantador mediante agua deionizada.

El CAI de Técnicas Físicas dispone de tres tipos de fuentes de ionización para realizar los procesos de implantación iónica: Bernas, Freeman y *Sputtering*. En esta tesis, los procesos de implantación iónica se llevaron a cabo con fuentes tipo Freeman.

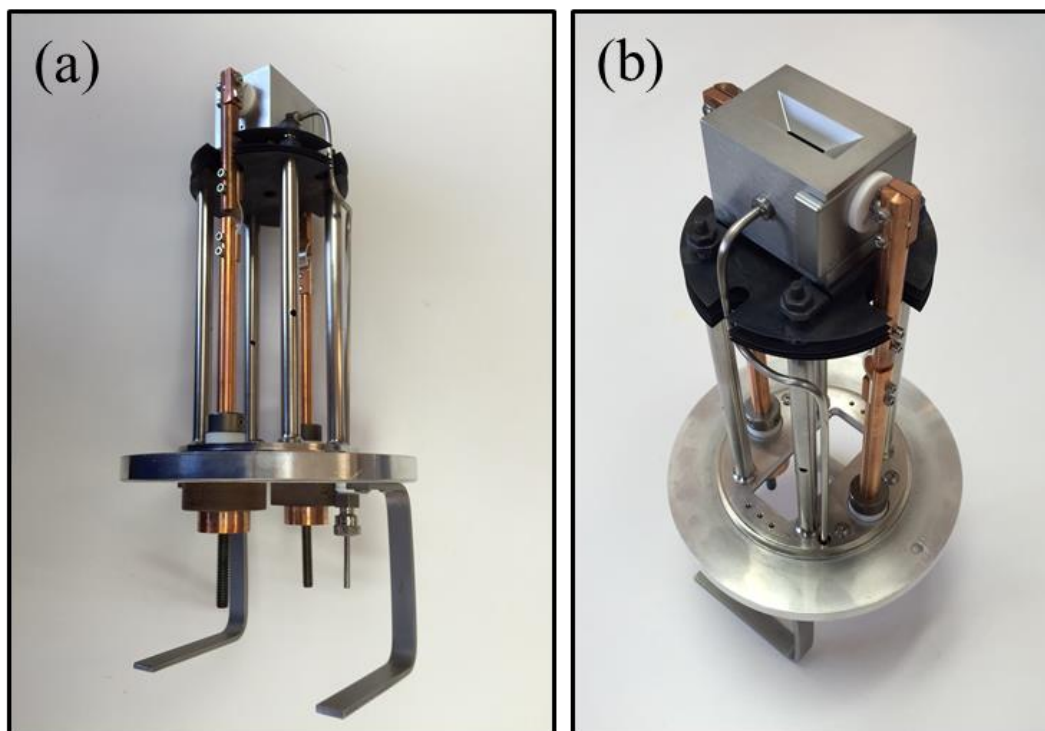


Figura 2.3 (a) Fuente de ionización tipo Freeman utilizada en esta tesis. (b) Vista superior de la fuente de ionización que permite apreciar la cámara de ionización, así como el conducto de entrada de gases precursores hacia el interior de la cámara.

Este tipo de fuentes son muy versátiles pues permiten la ionización tanto de precursores en fase gas o en fase sólida. Consiste en una cámara de ionización de molibdeno en la que se sitúa un filamento de 2 mm de diámetro de wolframio. Este filamento se calienta por efecto Joule al hacerle pasar una corriente de hasta 180 A (5 V) y comienza a emitir electrones. Estos electrones se dirigen hacia las paredes de la cámara debido a que ésta se somete a un potencial positivo de hasta 100 V con respecto al filamento. Asimismo, se establece un campo magnético en el interior de la fuente de ionización, lo cual incrementa el recorrido de los electrones entre filamento y cátodo, al obligarles a realizar trayectorias helicoidales. Este incremento del recorrido de los electrones incrementa la eficiencia de ionización del gas precursor, que había sido introducido previamente en la cámara, formando un plasma con la especie elemental a implantar. La corriente de plasma entre filamento y las paredes de la cámara es de entre 1 y 1.5 A.

Los iones del plasma serán extraídos de la cámara gracias a una ranura de la que dispone la misma. Para extraerlos se aplica una tensión de hasta 32 kV con respecto a la cámara de ionización. Además, este tipo de fuentes permite introducir un material sólido dentro de la cámara y mediante un ataque químico y físico producir el paso a fase



Figura 2.4 Trocitos sólidos de los diferentes metales utilizados como precursores para la implantación de zirconio, vanadio y cromo.

gaseosa de átomos o moléculas compuestas con átomos del sólido que serán después ionizadas en el plasma permitiendo así realizar implantaciones con precursores sólidos. También es posible implantar precursores sólidos sin necesidad de realizar un ataque químico – físico, como en el caso del magnesio. En estado sólido, en condiciones de vacío y con calentamiento, este precursor produce suficientes especies en estado gaseoso como para realizar el proceso de implantación iónica.

Las implantaciones se realizaron sobre obleas de silicio de alta resistividad (200 Ωcm), de 300 μm de espesor, tipo n, movilidad de $1450\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, crecidas en la dirección (111) y con concentración de portadores a temperatura ambiente de aproximadamente $2.2 \times 10^{13}\text{ cm}^{-3}$.

Se implantaron un total de 5 elementos diferentes: titanio, vanadio, zirconio, cromo y silicio. En concreto, se implantaron los iones de dichos elementos correspondientes a los isótopos más abundantes: Ti^{48} , V^{51} , Zr^{91} , Cr^{52} y Si^{28} .

Para la implantación de titanio se usó como precursor TiCl_4 . A temperatura ambiente este precursor se encuentra en estado líquido, por lo que se utiliza la presión de vapor del líquido como gas precursor. Para la implantación del Si se utilizó el gas

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

SiF₄. Para la implantación del vanadio, zirconio y cromo se utilizaron como precursores pequeños trozos sólidos de los diferentes metales y como gas para realizar el ataque químico – físico se utilizó TiCl₄. Las corrientes de haces obtenidas dependían del tipo de precursor y de las energías de implantación. En términos generales se obtuvieron corrientes de 100 – 150 μ A para los precursores en fase líquida y de 20 – 50 μ A para los precursores en fase sólida.

Dado que la implantación iónica es un proceso complejo y costoso se han implementado métodos numéricos basados principalmente en los métodos estadísticos de Monte Carlo, con el fin de predecir los perfiles de concentración en profundidad que se obtendrán con unas determinadas condiciones de implantación. En esta tesis se han utilizado los programas *Stop Range Ions in Matter* (SRIM)⁴⁷ y ATHENA⁴⁸ del grupo de programas de simulación de procesos SILVACO. También es posible estimar los perfiles con funciones analíticas como la función gaussiana o la función Pearson IV,⁴⁹ aunque en general, estas funciones reproducen peor los resultados experimentales que mediante el uso de programas de simulación.

Por último, no hay que perder de vista las condiciones de seguridad en el manejo de la instalación de implantación iónica. Las principales fuentes de peligro a las que un operario se ve expuesto durante la operación de un implantador iónico son:

- Altas tensiones en todo el sistema, por lo que es necesario aislar adecuadamente el implantador del exterior para evitar electrocuciones del personal.
- Emisión de rayos X derivada del impacto de los iones energéticos con las paredes internas del sistema. Para evitar este riesgo el implantador dispone de un recubrimiento de plomo que minimiza los riesgos de radiación por parte de los operarios.
- Peligros de toxicidad y envenenamiento a causa del manejo de los productos químicos usados como precursores. Por ello, los operarios han de conocer a la perfección las fichas de seguridad de cada compuesto químico utilizado como precursor.
- Peligros de quemaduras cutáneas o afectaciones oculares derivadas del manejo incorrecto de nitrógeno líquido para implantaciones a bajas temperaturas. Se evitan adoptando las adecuadas condiciones de seguridad asociadas al manejo de líquidos

criogénicos, tales como vestimenta holgada y que cubra todo el cuerpo, guantes de aislamiento y gafas protectoras.

2.2.2 Procesado térmico por láser pulsado

Todo proceso de implantación iónica conlleva inherentemente un determinado grado de daño de la estructura cristalina del material huésped. Debido a las colisiones elásticas de los iones implantados con los átomos de la red cristalina, estos últimos podrán sufrir desplazamientos de sus posiciones de equilibrio siempre que la energía intercambiada en la colisión sea la suficiente. El número de desplazamientos será dependiente de la especie implantada, su energía y la dosis de implantación. En ciertas condiciones es posible llegar a amorfizar completamente una capa superficial del material huésped.

Tradicionalmente, el recocido térmico rápido o *rapid thermal annealing* (RTA) ha sido el proceso térmico utilizado por la industria microelectrónica para recuperar el orden cristalino tras la implantación iónica y además activar las impurezas implantadas.^{45, 46} Sin embargo, el desarrollo de la tecnología láser ha permitido su aplicación a los procesos microelectrónicos de cristalización y activación de impurezas, llegándose a observar características superiores que en el caso del proceso RTA para la activación de dopantes implantados a muy baja energía (implantaciones muy cercanas a la superficie del material).⁵⁰

La técnica, que recibe el nombre de *pulsed laser melting* (PLM) o *pulsed laser annealing* (PLA), consiste en irradiar la superficie del material con pulsos láser de alta densidad de energía (en esta tesis de hasta 1.8 Jcm^{-2}) y corta duración (20 ns).⁵¹ Este proceso libera una gran cantidad de energía en una capa superficial del material y en un intervalo muy corto de tiempo, lo cual es interesante si se desea que el sustrato permanezca inalterado.⁵⁰ Si la energía liberada supera un determinado valor, que dependerá del material y del grado de amorfización del mismo, una capa de un determinado espesor es fundida y posteriormente solidificada.⁵²

El tiempo transcurrido entre el proceso de fundido y la posterior cristalización es del orden de los microsegundos,⁵³ lo cual da lugar a velocidades de solidificación de varios metros por segundo. Es esta característica la que le confiere a la técnica la

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

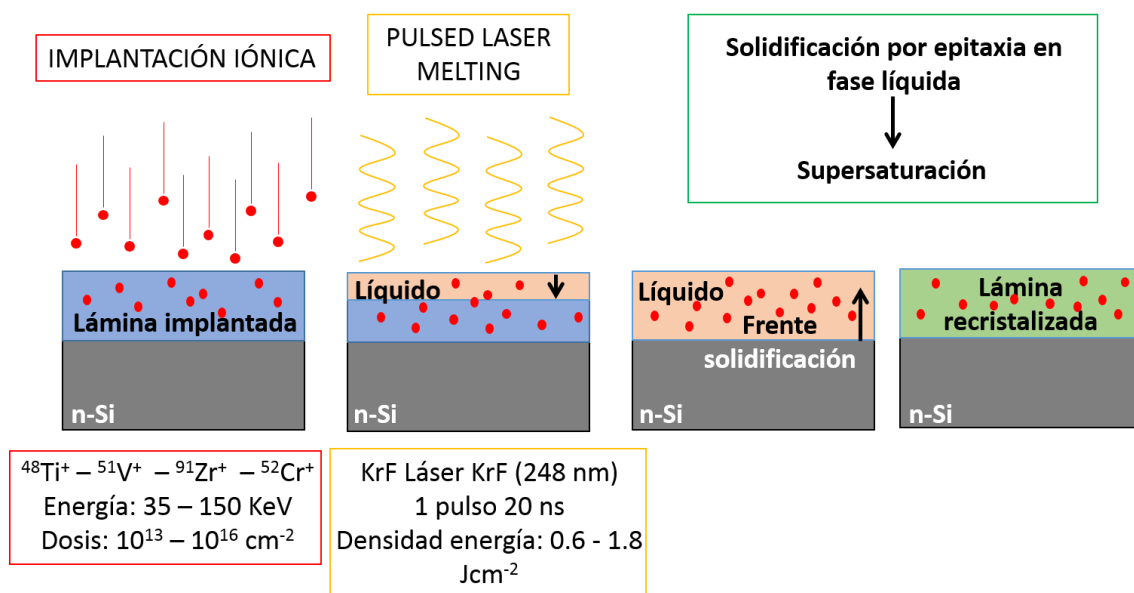


Figura 2.5 Esquema del proceso de supersaturación mediante el uso combinado de las técnicas de implantación iónica y *pulsed laser melting* (PLM).

cualidad de ser un proceso fuera del equilibrio termodinámico. En la fase de fundido, en general, las impurezas introducidas por implantación iónica suelen redistribuirse de manera homogénea debido a que tanto el límite de solubilidad como las velocidades de difusión suelen ser mayores en la fase líquida que en la fase sólida. Si la densidad de energía se selecciona adecuadamente en función del grado de amorfización que presenta la muestra, la profundidad de penetración y fundido del láser puede llegar a alcanzar y superar la interfaz amorfo/cristalino. A partir de ese punto comenzará el proceso de solidificación, que usará como semilla para la cristalización la parte del sustrato cristalina que no ha sido dañada por la implantación. El proceso de solidificación se produce como una recristalización explosiva en lo que se ha denominado epitaxia en fase líquida.⁵⁴ Las velocidades de este proceso, como ya se ha comentado, son extremadamente rápidas. Debido a esta característica, las impurezas quedan atrapadas en la red reconstruida, en posiciones sustitucionales o intersticiales, y como resultado se obtiene un material supersaturado que puede contener concentraciones de impurezas varios órdenes de magnitud por encima del límite de solubilidad sólida de la impureza en el material huésped.

La Figura 2.5 presenta un esquema del proceso de supersaturación obtenido gracias a la combinación de las técnicas de implantación iónica y PLM. Se indican también las condiciones generales de la mayoría de los procesos llevados a cabo en esta

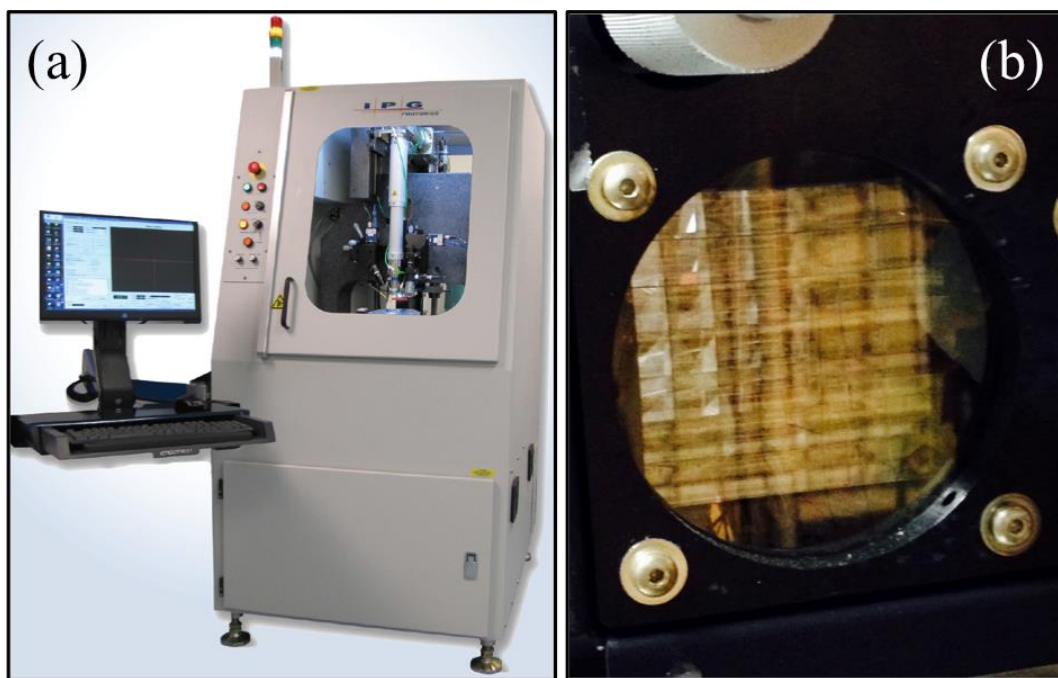


Figura 2.6 (a) Equipo IX-260 ChromAblate utilizado para los procesos PLM realizados en esta tesis. (b) Detalle de un homogeneizador de ojo de mosca.

tesis, con los rangos de dosis y energías de implantación, así como características del pulso láser y los rangos de densidades de energía utilizados.

Los materiales analizados en el presente trabajo han sido procesados mediante la técnica láser de PLM en la empresa especializada estadounidense IPG Photonics mediante la técnica de PLM. Se utilizaron densidades de energía en el rango de $0.6 - 1.8 \text{ Jcm}^{-2}$ y duración del pulso láser de 20 ns. Se ha utilizado un equipo láser de excímero de KrF (longitud de onda del pico de emisión en 248 nm) instalado en un modelo IX-260 ChromAblate. El tamaño del *spot* del láser es de aproximadamente 1 mm^2 . Debido a que las muestras preparadas presentan dimensiones de 1 cm^2 , se diseñó el experimento de manera que se realizaron irradiaciones láser parciales hasta completar toda la superficie de la muestra. Con el fin de no dejar ninguna zona del material sin irradiar, se solaparon los pulsos láser, de manera que la región solapada no fuera mayor de 10 micras. Por tanto, algunas regiones de la muestra recibieron de 2 a 4 pulsos láser. Por último, el sistema utilizado asegura que la densidad de energía utilizada sea homogénea en todo el área del *spot* láser utilizado. Para ello, el sistema cuenta con un homogeneizador de ojo de mosca así como con una máscara rectangular que corta los extremos del haz y permite el paso hacia la muestra de la parte central más homogénea.

2.2.3 Depósito por evaporación de los contactos eléctricos

A la hora de realizar una correcta caracterización eléctrica de un material semiconductor, resulta imprescindible obtener contactos de baja resistencia eléctrica y que permitan el flujo de corriente en ambas polarizaciones (óhmicos) sobre la muestra a estudiar. Por ejemplo, en el caso del silicio, su óxido nativo con un espesor de alrededor de 1 – 2 nm introduce una resistencia de contacto que puede complicar obtener unos buenos contactos óhmicos.

Para superar estos inconvenientes, un proceso térmico de recocido, posterior al depósito de los contactos, favorecerá la difusión del metal de contacto a través del óxido hacia el sustrato, obteniendo una baja resistencia de contacto. Sin embargo, en el caso que nos atañe, este proceso no podrá llevarse a cabo, debido a que un tratamiento a alta temperatura podría modificar la estructura interna del material semiconductor de banda intermedia a causa de la inestabilidad térmica de las impurezas. Esta inestabilidad térmica ya ha sido previamente observada en el caso de silicio supersaturado con titanio y es de esperar que sea una característica común del silicio supersaturado con metales de transición.⁵⁵

Por lo tanto, se decidió utilizar otra aproximación para intentar obtener unos buenos contactos óhmicos. Para ello se depositó como primer metal de contacto una capa de 100 nm de titanio. Es sabido que el titano en contacto con el óxido de silicio tiene un efecto carroñero o *scavenging*, disolviéndolo y realizando un contacto directo con la superficie del silicio.⁵⁶ Una vez depositado el titanio se depositaron 200 nm de aluminio cuyo objetivo de evitar la oxidación del titanio.

Para realizar los depósitos de los contactos se utilizó la técnica de evaporación por haz de electrones. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados a alta energía hacia un crisol que contiene el metal a evaporar. La energía cinética de los electrones se transfiere al metal en forma de calor de tal manera que si la temperatura alcanzada es lo suficientemente alta, el metal se funde y evapora en condiciones de alto vacío, depositándose sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones se obtiene mediante emisión termoiónica desde un filamento de wolframio polarizado a ~6 kV. Previamente, la muestra ha sido tapada con una máscara, dejando al descubierto únicamente las zonas en donde queremos depositar los contactos metálicos. Una condición fundamental para el funcionamiento de estas técnicas es la

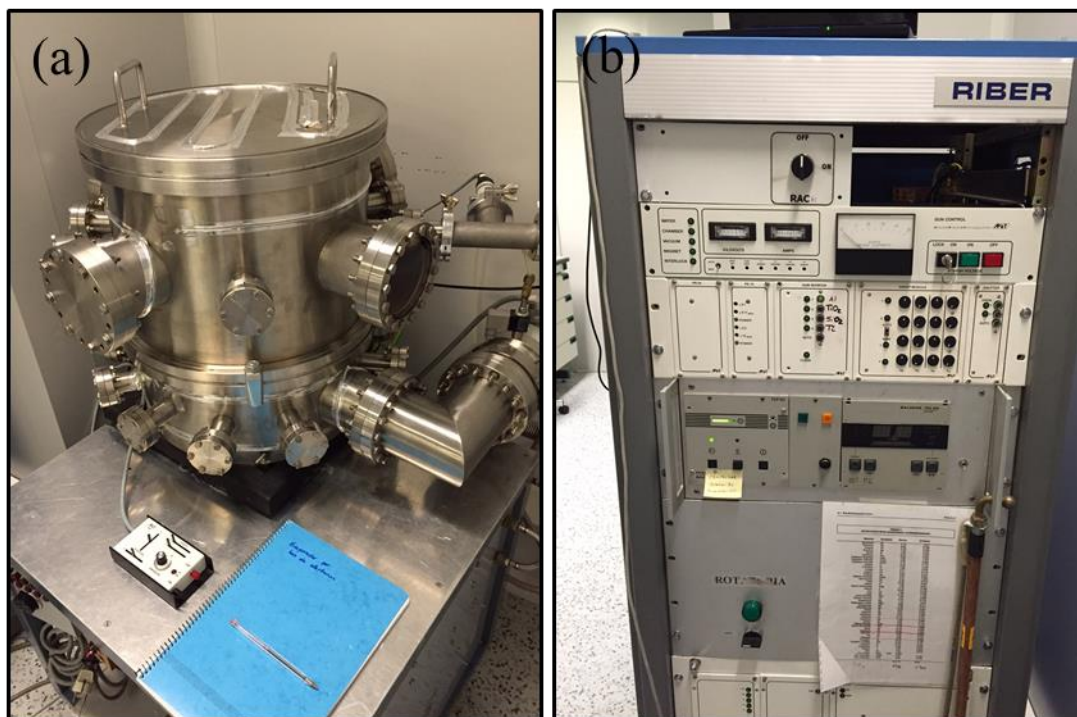


Figura 2.7 (a) Cámara del evaporador por haz de electrones utilizado en esta tesis. (b) Rack que recoge todos los equipos de control y medidores para el proceso de evaporación por haz de electrones.

necesidad de un alto vacío en la cámara de evaporación. En el caso particular del equipo utilizado, el alto vacío se consigue con una bomba turbomolecular modelo Balzers TPH 330 apoyada con una bomba rotatoria Balzers Duo 030A, alcanzándose presiones de 10^{-6} - 10^{-7} mbar.

Los crisoles utilizados en esta tesis donde se situaban los metales a fundir eran de molibdeno y nitruro de boro. En concreto, el de nitruro de boro se utilizó para el aluminio y el molibdeno para el titanio. La razón de esta elección se sustenta en motivos de compatibilidad química, para que el metal no disuelva o interaccione con el crisol, y de compatibilidad térmica, para que las tasas de expansión térmica sean similares y evitar así la fractura del crisol. Fueron adquiridos a la casa Ferrotec Iberia. El portacrisoles, con espacio para hasta 5 crisoles, se encuentra refrigerado por agua. En la Figura 2.7 se muestra una fotografía del equipo utilizado para realizar el depósito de los contactos metálicos mediante evaporación.

2.2.4 Pulverización catódica magnetrón

Las láminas delgadas de ZnO dopadas con vanadio fueron fabricadas mediante la técnica de pulverización catódica (o *sputtering*) magnetrón.

En las Ref.^{45, 46} pueden encontrarse los detalles de la técnica de pulverización catódica magnetrón para el crecimiento de láminas delgadas de materiales. A continuación se expondrán las características particulares del equipo utilizado.

La cámara de pulverización catódica dispone de hasta tres cátodos. En estos cátodos se sitúan discos compuestos por los materiales deseados a depositar. En este caso, se utilizaron dos cátodos, uno con un disco de ZnO y el otro con un disco de V₂O₃.

El portasustratos consiste en un disco de 44 cm de diámetro y 3 mm de espesor, situado de tal manera que los cátodos quedan frente al mismo y sus ejes apuntando hacia el centro del disco. La distancia cátodos – portasustrato es de 50 mm.

Como sustratos se utilizaron vidrios portaobjetos de 75 mm × 26 mm. Durante los procesos de pulverización el disco se mantenía girando con el fin de homogeneizar el depósito de los materiales pulverizados por el proceso.

Asimismo, tras el portasustratos se sitúa una lámpara halógena cuyo objetivo es el de mantener a una cierta temperatura los sustratos. La temperatura elegida fue de 250 °C y se controla fijando la corriente que circula por la lámpara halógena. Se selecciona esta temperatura porque es lo suficientemente alta como para favorecer el ordenamiento de los átomos que se depositan sobre el sustrato con el fin de que la lámina crezca con un cierto grado de cristalinidad, pero no tanto como para evitar la incorporación del oxígeno en la lámina.

El sistema opera en condiciones de alto vacío gracias a una bomba turbomolecular apoyada con una rotatoria. Se alcanzan presiones previas a realizar los depósitos de $10^{-6} - 10^{-7}$ mbar.

Como gas de proceso para generar el plasma se utilizó argón, con un flujo que permitía mantener en la cámara una presión de trabajo de 5 mbar.

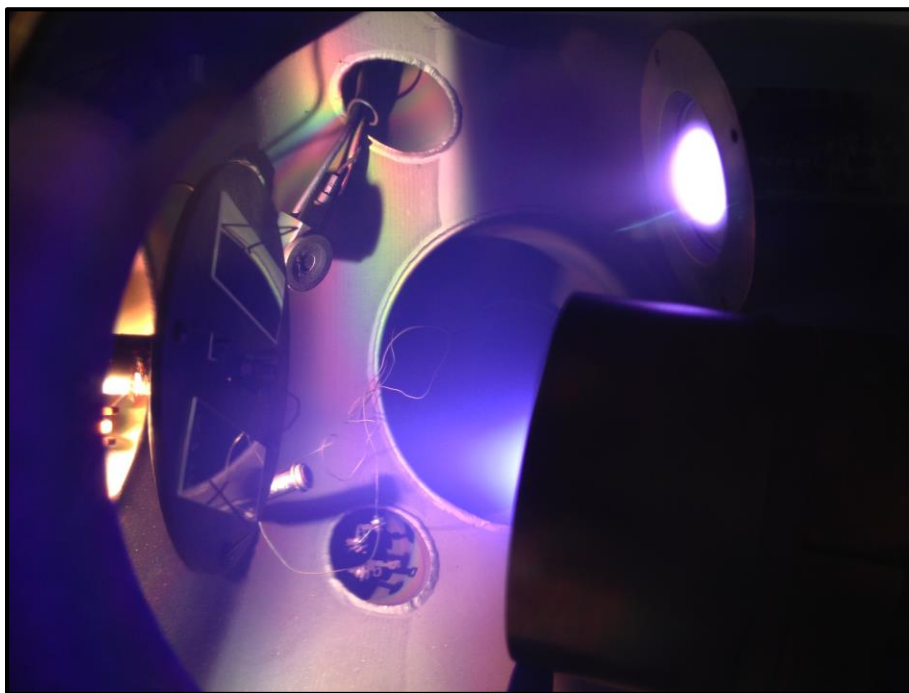


Figura 2.8 Detalle del interior de la cámara de *sputtering* magnetrón. Es posible apreciar ambos cátodos encendidos con sus respectivos plasmas, así como el portasustratos con dos vidrios portaobjetos donde se crecen las láminas delgadas de ZnO dopadas con vanadio.

Durante el proceso de pulverización se encienden ambos cátodos. El cátodo de ZnO se mantuvo durante todos los procesos a 120 W, mientras que en el cátodo de V_2O_3 se varió la potencia en el rango 0 – 80 W para cada proceso individual. De esta manera fue posible obtener láminas de ZnO con composición variable de vanadio. La duración de todos los procesos fue de 30 minutos.

2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

En este apartado se expondrán las técnicas de caracterización utilizadas para obtener información de la calidad cristalina, así como de los perfiles de concentración en profundidad de los materiales supersaturados.

2.3.1 Espectrometría Rutherford de iones retrodispersados

La técnica de espectrometría Rutherford de iones retrodispersados o *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS) se basa en el análisis de las energías de los iones que

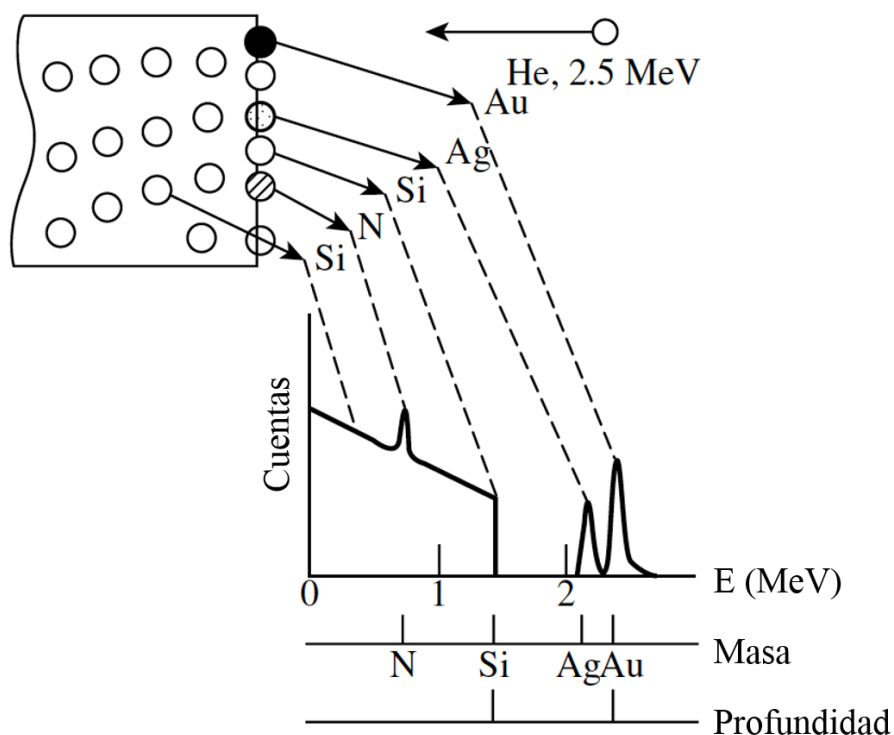


Figura 2.9 Esquema del experimento de RBS, en el que se dibujan diferentes especies atómicas sobre la superficie de una oblea de Si, así como la forma cualitativa el correspondiente espectro de RBS.

han sido retrodispersados tras incidir sobre la superficie de una muestra.⁵⁷ Es una técnica no destructiva que puede ser usada para determinar espesores y la composición de láminas delgadas. Asimismo, puede dar información acerca de la calidad cristalina de los materiales investigados.

La técnica de RBS se basa en el bombardeo de un material con iones muy energéticos. Típicamente se utilizan iones de He con energías comprendidas entre $1 - 3 \text{ MeV}$. Estos iones, tras incidir en el material y sufrir un proceso de retrodispersión, son recogidos y cuantificados por un detector multicanal. De este análisis es posible determinar los elementos con los que los iones han sufrido una retrodispersión o su distribución en profundidad en rangos que van desde los 10 nm hasta unas pocas micras, con una resolución de hasta 10 nm .

La física subyacente a la técnica de RBS se basa principalmente en aplicar los principios de conservación de la energía y del momento sobre los iones de He retrodispersados. La mayoría de los iones incidentes sobre el material terminarán quedando alojados en el mismo, tras haber perdido su energía en interacciones con los

electrones de valencia de los átomos que conforman el material bajo estudio. Pero una pequeña fracción de los iones incidentes, del orden de 10^{-6} , experimentarán colisiones elásticas con los núcleos atómicos de los átomos del material, siendo retrodispersados y eyectados del material en ángulos variados. La energía y momento del ion retrodispersado dependerá, entre otros factores, de la masa del átomo con el que experimentó la colisión. Del análisis de las energías y momentos de los iones retrodispersados se obtendrá la información relativa a la composición elemental del material bajo análisis. Las pérdidas de energía de los iones retrodispersados han sido recopiladas en tablas denominadas *stopping powers tables*.⁵⁸

La Figura 2.9 muestra un esquema del resultado de un experimento de RBS. En este caso supongamos que se dispone de una oblea de silicio que en superficie presenta diferentes especies químicas: oro, plata y nitrógeno además del propio silicio. Un haz de iones de He de alta energía (2.5 MeV) incide sobre la muestra. Los iones retrodispersados son recogidos por un detector multicanal, que recoge las cuentas de iones retrodispersados para cada canal de energía. El resultado es una gráfica en donde el eje de abscisas representa los canales del detector, que se asocian a una energía determinada de los iones retrodispersados y el eje de ordenadas da información del número de iones retrodispersados recogidos (cuentas). Tal y como se comentó anteriormente, de la energía del ion de He recogido es posible determinar la especie química con la que ha sufrido una colisión. Por lo tanto, obtendremos un espectro caracterizado por una serie de picos que nos indican la especie atómica presente. Cuanto mayor sea la masa del elemento, a mayor energía aparecerá su pico característico. Esto es importante para el caso a estudiar en esta tesis. Al ser el vanadio un elemento más pesado que el silicio, aparecerá a mayor energía en el espectro de RBS, lo que permitirá estudiarlo sin que la señal del silicio enmascare la señal del vanadio. Asimismo, si en lugar de una monocapa dispusiésemos de una lámina delgada, nos aparecería una banda ensanchada, cuya anchura nos daría información del espesor de la lámina delgada. Por último, al llegar a la energía correspondiente al sustrato de silicio, nos aparecerá un brusco aumento de la señal a la energía correspondiente al elemento silicio y a continuación una banda de cuentas correspondientes a las colisiones de iones de He con átomos situados en profundidad.

Existen dos modos principales de realizar un experimento de RBS: modo acanalamiento (*channeling*) o modo aleatorio (*random*). En el modo *channeling* se hace

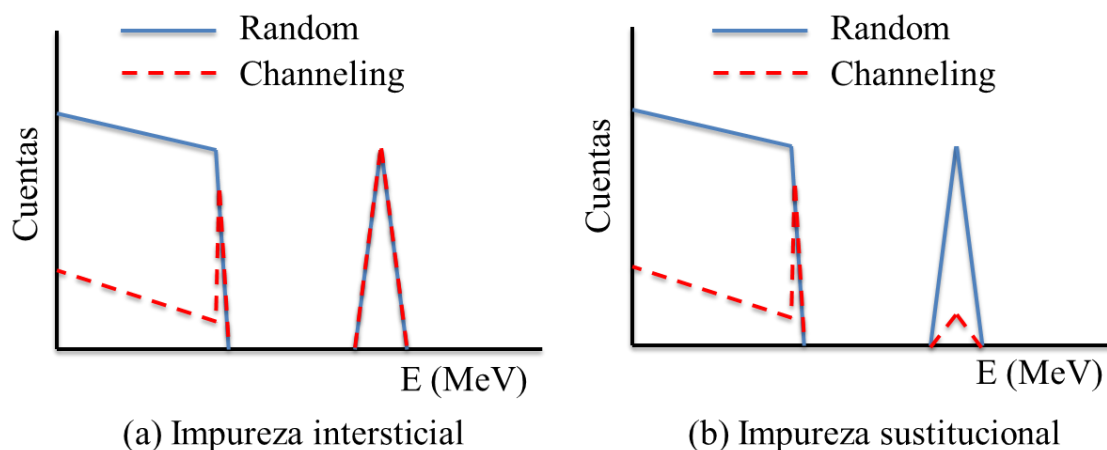


Figura 2.10 Esquema de los espectros de RBS obtenidos sobre un determinado material que presenta una impureza en (a) posición intersticial o (b) posición sustitucional.

incidir el haz de iones de He de manera paralela a una dirección principal cristalográfica del material mientras que en el modo *random* se hace girar la muestra 360° formando un determinado ángulo el vector del haz incidente con el vector de la superficie del material, de tal manera que el resultado es similar al de analizar una muestra amorfa. El modo *channeling* es ideal para analizar la cristalinidad de un material, ya que si la estructura se encuentra desordenada aparecerán un mayor número de cuentas que en el caso de un cristal de mayor calidad cristalina. Por otro lado, el espectro de un experimento en configuración *random* presentará un mayor número de cuentas.

La comparación de los espectros *channeling* y *random* es una técnica útil para determinar la posición de una impureza dentro de la red, es decir, si su carácter es sustitucional o intersticial. Si una impureza está en posición sustitucional su espectro *channeling* presentará muchas menos cuentas que en *random*, puesto que al estar las impurezas alineadas con los átomos de la red, los iones de He pasarán por el canal sin apenas sufrir dispersiones. Sin embargo, si la impureza está en posición intersticial, el experimento de RBS en modo *channeling* dará lugar a un número parecido de cuentas que en modo *random*, ya que el haz de iones de He, al incidir a través de un canal, sufrirá colisiones con los átomos de la impureza interpuestos en el canal de la misma forma que sufrirán colisiones cuando el espectro se realice en modo *random*. El esquema de la Figura 2.10 permite visualizar los diferentes tipos de espectros RBS en ambas configuraciones y cómo determinar la posición de una impureza. Una excelente introducción básica a la técnica de RBS se puede encontrar en la Ref.⁵⁹

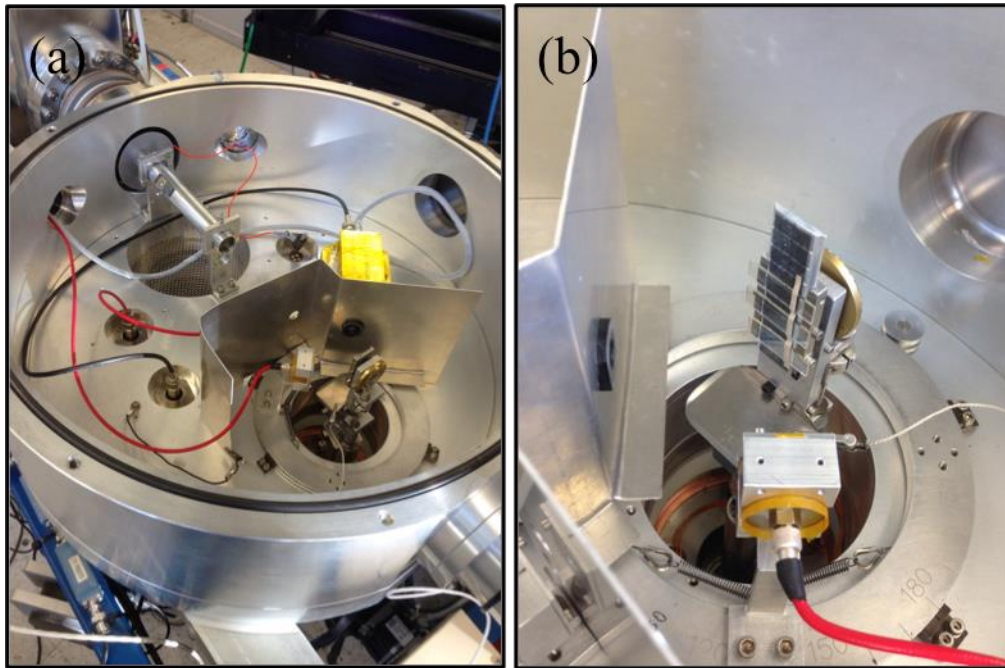


Figura 2.11 (a) Cámara del experimento de RBS en el equipo 5SDH Pelletron tándem. (b) Detalle del interior de la cámara mostrando las muestras y dos detectores diferentes.

Los experimentos de RBS presentados en esta tesis se llevaron a cabo usando dos equipos diferentes. Los experimentos realizados sobre las muestras de silicio supersaturado con vanadio se llevaron a cabo en el Centro de Microanálisis de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid (CMAM). La instrumentación consistió en un acelerador Cockcroft-Walton construido por High Voltage Energy Europe. Se trabajó usando iones de Helio-4 con una energía del haz de 2.3 MeV, y el

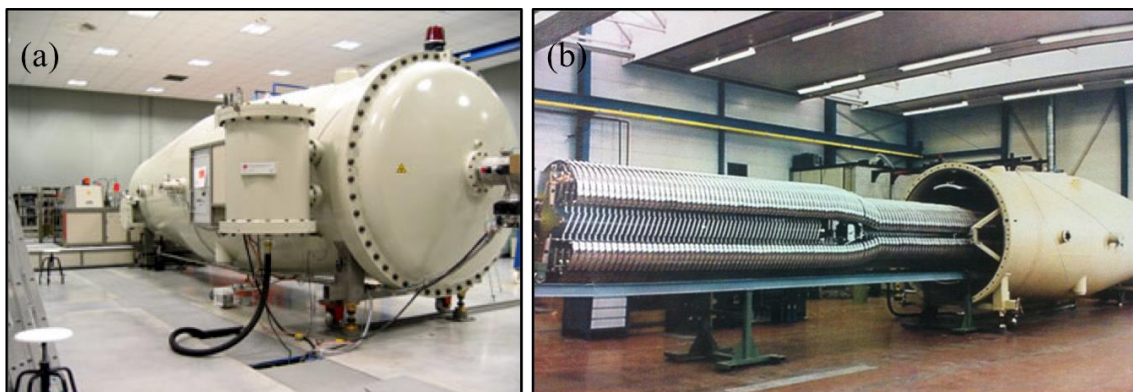


Figura 2.12 (a) Detalle del acelerador Cockcroft-Walton en la actualidad. (b) Fotografía del momento de la instalación del acelerador en las instalaciones del CMAM. Se procede a introducir las placas aceleradoras en el interior del acelerador.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

detector se situó a 170° del haz principal.

Para las medidas realizadas sobre las muestras de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ se utilizó un acelerador tipo 5SDH Pelletron tándem, fabricado por National Electrostatics Corporation. En este caso se utilizó un haz de iones de Helio-4 con una energía del haz de 3 MeV, y el detector se situó a 165° del haz principal. Estas medidas se realizaron en las instalaciones del Lawrence Berkeley National Laboratory, en California.

2.3.2 Espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo

La espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (*Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry* o ToF-SIMS) es una técnica muy potente para el análisis de la distribución en profundidad de impurezas en sólidos. La técnica básicamente consiste en extraer material de un sólido mediante un proceso de pulverización o *sputtering* de la superficie y en el análisis de las masas de las especies extraídas del material. Concretamente, un perfil en profundidad de una impureza se consigue mediante la monitorización de los iones secundarios, es decir, los extraídos del material, en función del tiempo y su velocidad. Esta señal de cuentas de iones en función del tiempo contiene la información necesaria para obtener el perfil de concentración en profundidad.

El eje del tiempo se convierte en el eje de profundidad mediante la medida de la

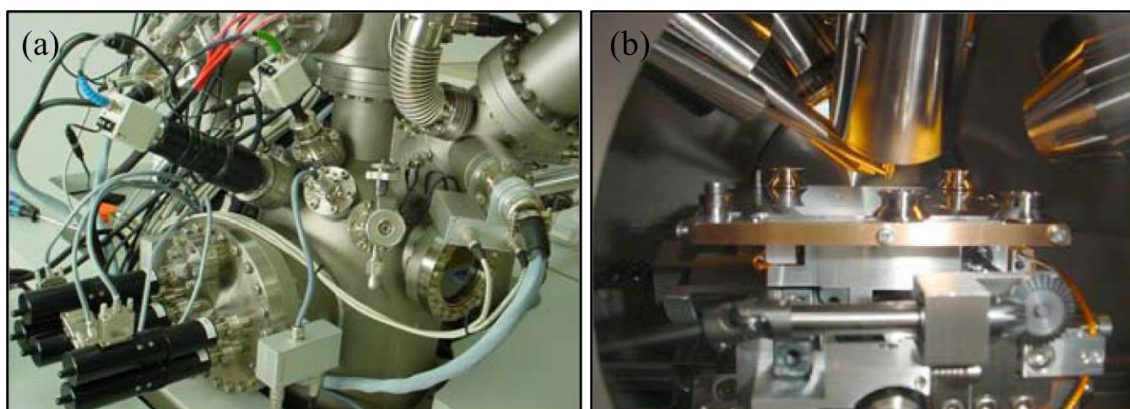


Figura 2.13 (a) Equipo ToF-SIMS IV utilizado durante esta tesis. (b) Detalle del interior de la cámara.

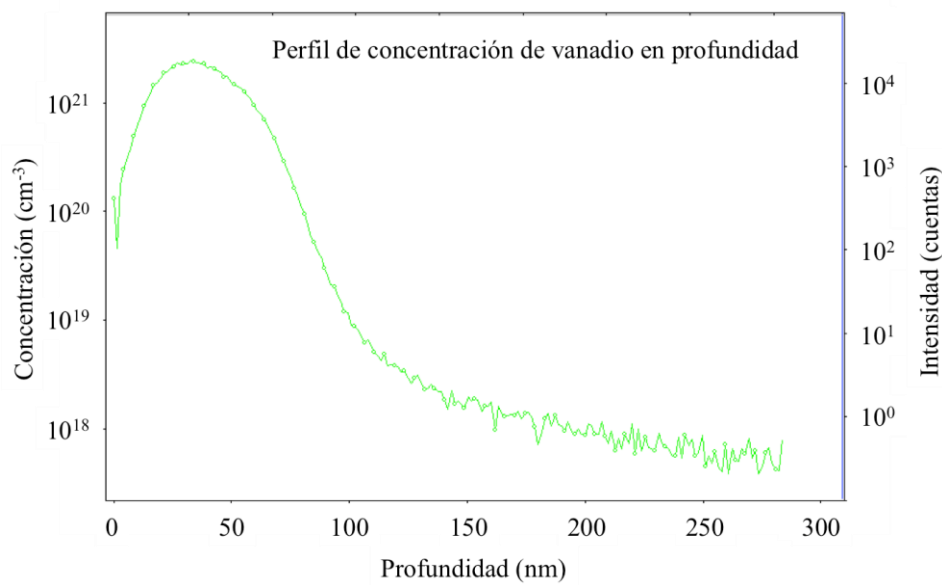


Figura 2.14 Ejemplo de perfil de concentración en profundidad obtenido mediante la técnica de ToF-SIMS.

profundidad del cráter resultante del proceso de *sputtering*, suponiendo una tasa de *sputtering* constante. La Figura 2.16 muestra el proceso de medida del cráter producido tras el proceso de *sputtering*.

La señal de iones secundarios se convierte en concentración de impurezas a través de la comparación con perfiles de impurezas conocidos o referencias. Estas referencias se obtienen implantando el elemento en cuestión que se desea analizar con una determinada dosis y energía conocidas.

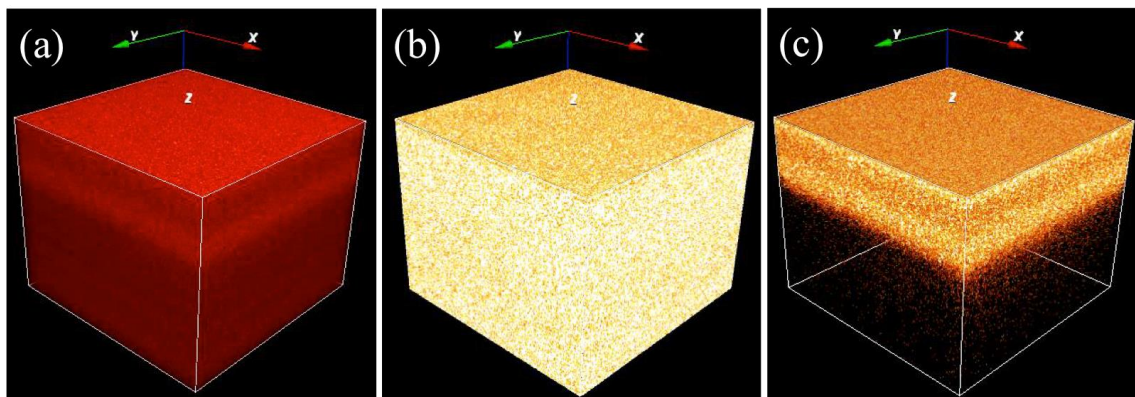


Figura 2.15 Representación 3D de la distribución del vanadio tras el proceso de implantación iónica y posterior PLM: (a) Imagen que suma la contribución de todos los iones registrados. (b) Imagen del silicio. (c) Imagen del vanadio.

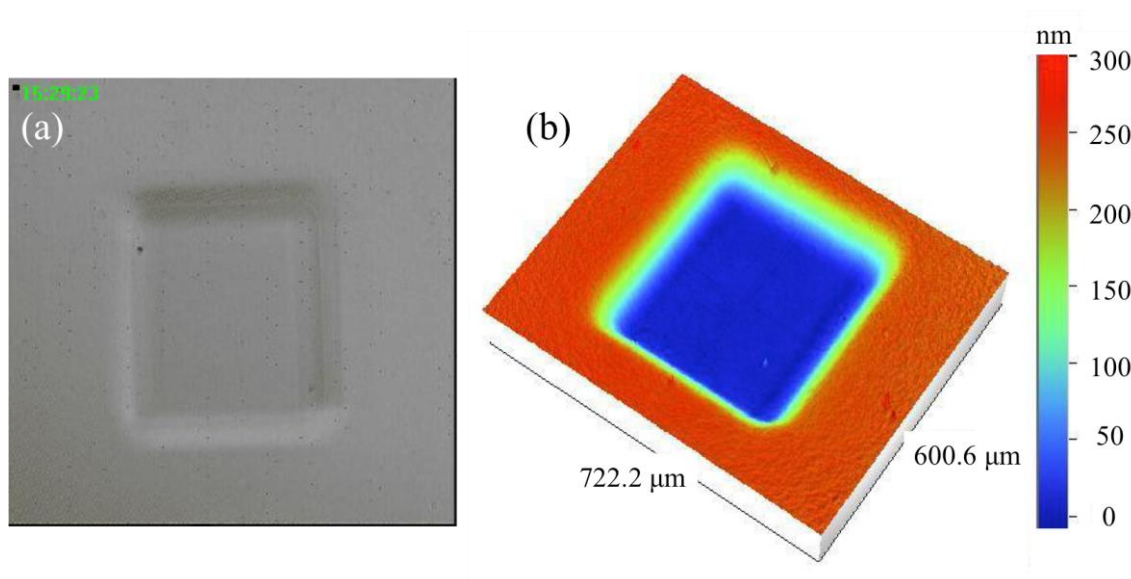


Figura 2.16 (a) Imagen de microscopio óptico del cráter producido tras el proceso de *sputtering* de la superficie de la muestra. (b) Imagen de perfilometría óptica utilizada para obtener los espesores finales de comido por *sputtering*.

La proporcionalidad entre la señal de iones secundarios y la concentración de los mismos es estrictamente cierta únicamente en los casos en los que la matriz en la que se encuentra la impureza es uniforme. En el caso particular de esta tesis, esta afirmación se cumple pues la matriz de implantación han sido obleas de Si con concentración uniforme. La Figura 2.15 ilustra esta condición, ya que podemos observar la distribución constante y homogénea de Si en la imagen (b) y la distribución inhomogénea en profundidad de vanadio en la imagen (c).

La Figura 2.14 presenta un ejemplo del tipo de perfiles de concentración en profundidad que se pueden obtener mediante la técnica de ToF-SIMS y que serán analizados en esta tesis.

Esta técnica puede llegar a tener una alta sensibilidad de detección para muchos elementos dependiendo del equipo utilizado, siendo capaz de detectar concentraciones tan bajas como 10^{14} cm^{-3} .⁶⁰ También permite la detección simultánea de varios elementos, con una resolución en profundidad de 1 a 5 nm y resolución lateral en la escala de algunas micras. Es un método destructivo por el propio acto de extraer material de la muestra, lo que da lugar al finalizar el proceso a un cráter en la superficie. En la referencia,⁵⁹ página 654, se expone en detalle la técnica así como el proceso de medida.

Las medidas ToF-SIMS presentadas en esta tesis se llevaron a cabo por el equipo del Servicio de Nanotecnología y Análisis de Superficies del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo. El equipo utilizado es un modelo TOF-SIMS IV fabricado por ION-TOF. Se utilizó un haz de iones de oxígeno de 2 keV de energía y tamaño de haz de 400 μm^2 para extraer material de la superficie de la muestra.

2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La técnica TEM se utiliza con el objetivo de obtener imágenes de la estructura cristalina de las muestras a analizar. El progreso de las técnicas analíticas como detección de rayos X o de pérdida de energía de electrones también permite combinar las imágenes amplificadas de los materiales con su composición química en el mismo experimento.⁶¹ La principal ventaja de la técnica TEM frente a los microscopios ópticos es que permite obtener imágenes con una mayor resolución. Típicamente, con un microscopio óptico se pueden obtener resoluciones de hasta 300 nm mientras que con un microscopio TEM se alcanzan resoluciones de hasta 0.08 nm. La ecuación que determina la distancia mínima resoluble entre dos puntos por un sistema óptico es directamente proporcional a la longitud de onda utilizada para analizar el material. Por ello, la alta resolución obtenida mediante un microscopio TEM se sustenta en la menor longitud de onda de los electrones, que se encuentra en el orden de 0.004 nm, frente a la de la luz visible, que es del orden de 500 nm.

La instrumentación consiste básicamente en un cañón de electrones, placas de alto voltaje para acelerar los electrones (típicamente de 100 a 400 kV), una serie de lentes condensadoras para dirigir y enfocar el haz de electrones, el portamuestras y finalmente otra serie de lentes para enfocar la imagen y ampliarla, ya sea en una película fotográfica o en una cámara digital.

La preparación de una muestra para ser observada por TEM es un proceso laborioso debido a que es necesario que la muestra sea lo suficientemente fina como para resultar transparente al haz de electrones (desde unas decenas a unos cientos de nanómetros). En las Ref.^{61, 62} es posible encontrar información acerca del proceso de preparación de muestras.



Figura 2.17 Microscopio TEM JEOL JEM 3000F perteneciente a la UCM utilizado en esta tesis.

Aparte de las imágenes TEM, es posible también obtener los patrones de difracción de electrones o ED (*Electron Diffraction*). El haz de electrones, al atravesar el material cristalino, experimenta un efecto de difracción debido a su carácter ondulatorio, esta difracción da lugar a una sucesión de interferencias destructivas y constructivas, que tienen como consecuencia un patrón determinado de puntos luminosos y zonas oscuras. Del análisis de la geometría de estos patrones es posible obtener información de la estructura cristalina del material bajo análisis, así como de su grado de cristalinidad (cristalinos, policristalinos o amorfos).

La caracterización TEM presentada en esta tesis se ha desarrollado en diferentes instituciones y con diferente instrumentación. Los resultados relacionados con las muestras de silicio supersaturado con vanadio se obtuvieron mediante un microscopio modelo Titan3 G2 trabajando a 300 keV, perteneciente al Instituto de Nanociencia de Aragón, y mediante un microscopio modelo JEOL JEM 3000F trabajando a 300 keV,

perteneciente al Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid. Los resultados relacionados con las muestras de silicio supersaturado con titanio se obtuvieron mediante un microscopio TEM modelo JEOL JEM 2010 trabajando a 200 keV. Esta caracterización se llevó a cabo a través de la empresa estadounidense Evans Analytical Group.

2.4 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

2.4.1 Método de van der Pauw

La resistividad y la movilidad son dos importantes parámetros que definen las propiedades de transporte de un material semiconductor. La medida de estos parámetros se basa en el efecto Hall: cuando a un semiconductor por el que está pasando una corriente se le somete a un campo magnético transversal, se crea una diferencia de potencial perpendicular a la dirección del paso de corriente, que es proporcional a la intensidad de corriente y de densidad de flujo magnético (siempre que los efectos magnetorresistivos y termoelectricos sean despreciables) e inversamente proporcional a la concentración de portadores.

Uno de los procedimientos más convenientes para obtener estos parámetros es la técnica de van der Pauw,⁶³ quien demostró que con un mismo montaje e independientemente de la forma de la muestra, siempre y cuando ésta sea conexa, homogénea y se utilicen cuatro contactos puntuales en la periferia, es posible obtener la resistencia de hoja (R_S) y el coeficiente Hall ($R_{H,S}$) aplicando las siguientes expresiones:

$$R_S = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} f(Q) \quad (2.4)$$

$$R_{H,S} = \frac{R_H}{t} = \frac{1}{B} \frac{R_{13,42} + R_{24,13}}{2} \quad (2.5)$$

Donde las resistencias $R_{ij,kl}$ se definen en relación a la Figura 2.18, como $R_{ij,kl} = V_{ij}/I_{kl}$, t es el espesor de la muestra, B la densidad de flujo de campo magnético, Q es un factor geométrico que nos informa de la simetría de la muestra y se

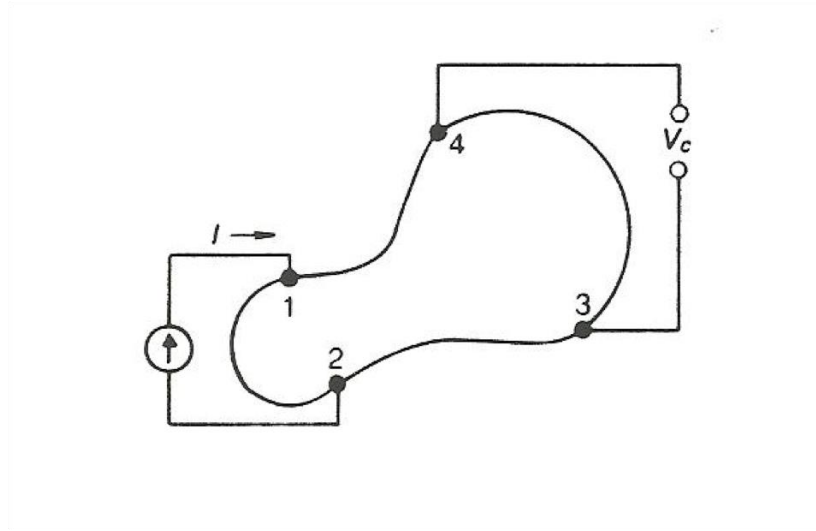


Figura 2.18 Esquema general que muestra la disposición de contactos para el método de van der Pauw.

define como $R_{12,34}/R_{23,41}$ y $f(Q)$ es una función que se calcula por medio de una expresión algebraica trascendente y que da información de la simetría geométrica de la muestra. Por ejemplo, la función f toma el valor de 1 cuando la muestra es perfectamente cuadrada y toma valores menores de 1 cuando su forma tiende a la de un rectángulo. Con los valores de R_S y de $R_{H,S}$ es directo obtener los valores de concentración de portadores de hoja n_S y su movilidad $\mu_{H,S}$ sin más que usar las ecuaciones de la física de semiconductores.⁶⁴

$$n_S = -\frac{r}{qR_{H,S}} \quad (2.6)$$

$$\mu_{H,S} = \frac{R_{H,S}}{R_S} \quad (2.7)$$

Donde q es la carga del electrón con su signo y r es el factor de *scattering*, definido como la relación entre movilidad Hall y movilidad de deriva. En el caso del Si se ha observado experimentalmente que su valor es ~ 1 .⁶⁵

En el caso particular que nos atañe, nos enfrentaremos al problema de medir las propiedades de transporte de una estructura tridimensional en la que el perfil de las impurezas implantadas puede no ser uniforme en profundidad. Supongamos que tenemos una sucesión de capas de espesores t_i con concentraciones de portadores n_i y movilidades de portadores μ_i . Como todas las capas pueden ser consideradas conectadas

2.4 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

en paralelo, en tanto que su dimensión en profundidad sea menor que el tamaño lateral, es posible escribir la conductancia de hoja total como la suma de conductancias, es decir:

$$G_s = \sum_i q n_i \mu_i t_i \quad (2.8)$$

En el límite tendremos

$$G_s = q \int_0^t n(x) \mu(x) dx = q n_s \mu_s \quad (2.9)$$

Donde definiremos como la concentración de hoja a la integral de la concentración volúmica, es decir la concentración por centímetro cuadrado:

$$n_s = \int_0^t n(x) dx \quad (2.10)$$

Consecuentemente la movilidad definida como movilidad de hoja será:

$$\mu_s = \frac{\int_0^t n(x) \mu(x) dx}{\int_0^t n(x) dx} \quad (2.11)$$

Es decir, se corresponde con una movilidad promedio ponderada sobre la concentración de portadores. En el caso en que la movilidad sea independiente de la concentración de impurezas y por tanto independiente de la profundidad tendremos un valor real de este parámetro.

La ventaja de definir la concentración de hoja de esta forma es que se asocia de forma simple a la dosis de implantación. Si, por ejemplo, cada ion implantado diera un portador de carga tendríamos que la concentración de hoja sería igual a la dosis. En caso de que no todos los iones dieran lugar a un portador el cociente entre la concentración de hoja y la dosis es el grado de activación.

$$\text{Activación(\%)} = \frac{n_s}{\text{Dosis}} \times 100 \quad (2.12)$$

La geometría de muestra más común en el ámbito de los semiconductores para aplicar la técnica de van der Pauw es la de cuadrado por su simplicidad para ser

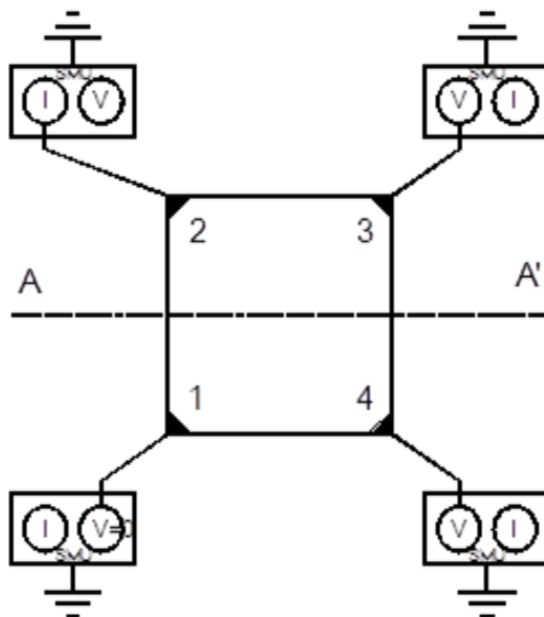


Figura 2.19 Montaje para las medidas de van der Pauw. La muestra es cuadrada con contactos triangulares en las esquinas. Se conecta una SMU a cada esquina.

obtenida a partir de cortes de una oblea o para ser definida mediante técnicas litográficas.

El esquema de la Figura 2.19 presenta la geometría de muestra cuadrada utilizada con los 4 contactos triangulares en las esquinas. El equipo utilizado para realizar las medidas es un Keithley SCS – 4200 con cuatro unidades que pueden actuar tanto como fuentes o como medidores (*Source and Measure Units* o SMU). Cada una de las 4 SMU se encuentra referenciada a la misma tierra común, lo cual presenta importantes ventajas instrumentales a la hora de reducir el ruido eléctrico de la medida. Este equipo permite medir tensiones de 2 V con un error nominal de 10 μV . El equipo SCS – 4200 permite el control automatizado de las medidas de tal forma que se pueden rotar las conexiones en la muestra así como invertir el sentido de la fuente de corriente automáticamente. Siguiendo con el esquema de la Figura 2.19, el contacto 1 se encuentra a tierra estableciendo una tensión de 0 V en esta SMU. El contacto 2 se fija con una corriente constante y además se puede medir el potencial aplicado por la fuente de corriente para fijar la corriente deseada. Los contactos 3 y 4 se usan como voltímetros de muy alta impedancia de entrada, permitiendo obtener el voltaje de cada SMU con respecto a tierra.

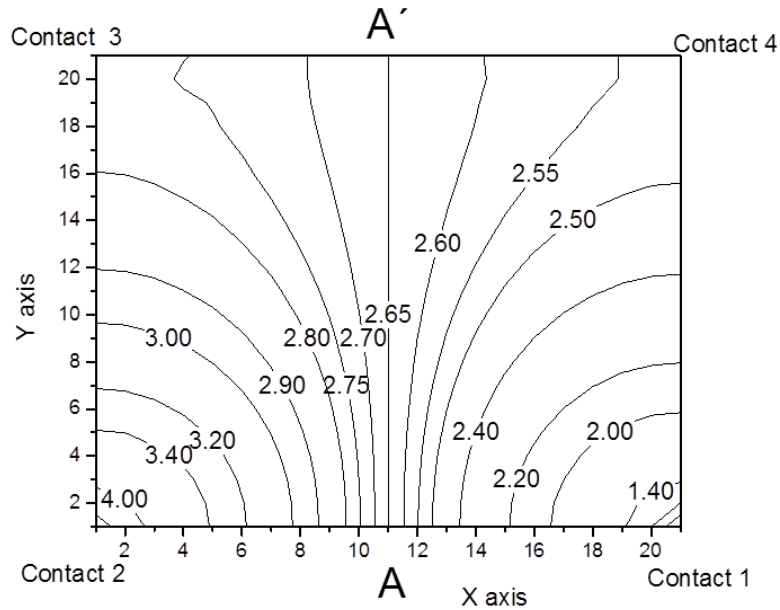


Figura 2.20 Vista 2D de la distribución de potencial en la lámina. Ejes x e y son las coordenadas geométricas de los bordes de la muestra. A – A' representa el eje de simetría de la muestra.

Con el fin del reducir al máximo la incertidumbre en la medida de la resistencia de hoja, cada medida de la resistencia de hoja parcial en cada configuración será el promedio de las medidas introduciendo la corriente en ambos sentidos. Es decir, siguiendo la nomenclatura presentada en la Figura 2.19, la resistencia de hoja en la configuración A será

$$R_A = \frac{\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{34}}{I_{21}}}{2} \quad (2.13)$$

Además, se girarán las configuraciones un total de 4 veces y se obtendrá el promedio total. Por lo tanto, este promedio vendrá dado por un total de 8 medidas de la resistencia de hoja.

Una de las condiciones que establece el método de van der Pauw es que los contactos sean puntuales. Este requisito es ideal, puesto que un contacto puntual presentaría una resistencia de contacto infinita que a su vez obligaría a establecer una tensión infinita para hacer circular por la muestra una corriente finita. Lo realmente necesario es que los contactos presenten, en la medida de lo posible, una baja resistencia de contacto y que sean pequeños en relación al tamaño de la muestra, aunque como

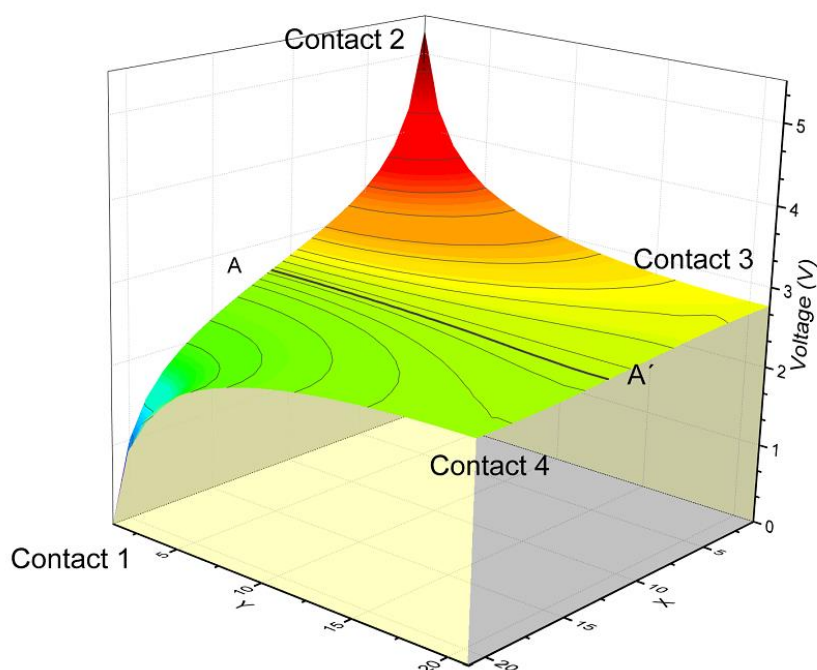


Figura 2.21 Vista 3D de la distribución de potencial en la lámina. El eje vertical representa los valores de tensión. A – A' representa el eje de simetría de la muestra.

veremos a continuación, el método de van der Pauw minimizará los posibles efectos negativos debidos a contactos no óhmicos.

Este método de medida de 4 puntas presenta importantes ventajas frente al método de 2 puntas, que determina la resistencia del material haciendo uso de la ley de Ohm y consideraciones geométricas: $R = \rho L/S$, donde ρ representa la resistividad de la lámina, L representa la distancia entre contactos y S la sección a través de la cual fluye la corriente eléctrica. El principal problema que eliminamos haciendo uso de la técnica de van der Pauw, es reducir la resistencia de los contactos en el semiconductor, que puede llegar a falsear la medida dando lugar a valores de la resistencia de hoja erróneos.

En la Figura 2.21 y la Figura 2.20 se representan respectivamente las curvas de nivel del potencial eléctrico y las equipotenciales que se establecerían en una muestra cuadrada al introducir la corriente a través de los terminales 1 y 2. Estas representaciones se han obtenido como resultado de una simulación en el programa PSPICE para una malla cuadrada de resistencias que se alimenta mediante una fuente de corriente de un determinado valor.

2.4 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

Introduciremos la corriente en la muestra a través de los terminales contiguos 1 y 2 mediante el uso de una fuente de corriente. De esta manera, la corriente fluirá del contacto 2 al 1 atravesando todo el material, estableciendo una diferencia de potencial distribuida según las líneas equipotenciales y las curvas de nivel mostradas. Por lo tanto, si utilizamos un voltímetro de muy alta impedancia de entrada, y medimos la diferencia de potencial entre los puntos 3 y 4, estaremos asegurando que no exista el paso de corriente a través de las resistencias de los contactos y por tanto mediremos únicamente la diferencia de potencial dada por las equipotenciales correspondientes.

En el caso de las medidas de efecto Hall, el montaje de los contactos será el especificado en la Figura 2.22, teniendo en cuenta que habrá que repetir las 4 configuraciones para ambos sentidos del flujo magnético, lo que dará un total de 8 configuraciones de medida o 16 si para cada configuración polarizamos en ambas direcciones.

En el caso de que la contribución al transporte eléctrico sea significativa para ambos tipos de portadores, la caracterización del efecto Hall dará lugar a una concentración de portadores y una movilidad aparente. Estas movilidades y concentraciones aparentes vendrán dadas por las siguientes expresiones:

$$\mu = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{p\mu_h + n\mu_e} \quad (2.14)$$

$$n = \frac{(p\mu_h + n\mu_e)^2}{p\mu_h^2 - n\mu_e^2} \quad (2.15)$$

Donde p y n son las concentraciones de huecos y electrones respectivamente, mientras que μ_h y μ_e los valores de sus movilidades de huecos y de electrones respectivamente. Este resultado se puede generalizar para conducciones en paralelo por varias láminas delgadas.⁶⁶

El uso de la técnica de van der Pauw para las medidas de resistencia de hoja y efecto Hall está sujeta a ciertas fuentes de error debidas a la no idealidad de la configuración y que es importante tener presente con el fin de realizar una interpretación correcta de los resultados. Entre las posibles fuentes de error se encuentran la de caracterizar una muestra no homogénea.⁶⁷ Asimismo, el error en la medida aumenta conforme la relación entre el tamaño de los contactos y el tamaño de la

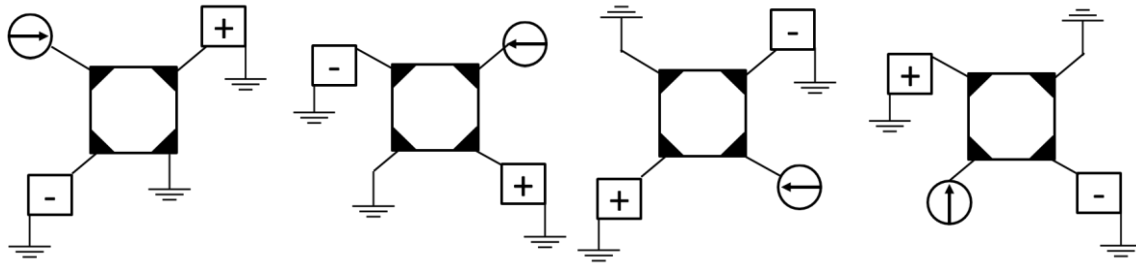


Figura 2.22 Configuraciones de medida para el efecto Hall para cada sentido del campo magnético, lo que da un total de 8 medidas.

muestra aumenta⁶⁸ y también cuando la distancia entre contactos es comparable al espesor de la muestra.⁶⁹ Por último, no colocar los contactos en la periferia de la muestra supondrá otra fuente de error.⁷⁰

La Figura 2.23 presenta un montaje fotográfico para mostrar la estación de caracterización eléctrica utilizada durante esta tesis:

1. Sistema de caracterización de semiconductores Keithley SCS – 4200: Es el centro de medidas del sistema. Este equipo es capaz de controlar a otros equipos y dispone de un software de adquisición de datos y análisis de los mismos. Dispone también de 4 unidades SMU, utilizadas como fuentes y medidores de corriente y de tensión para la técnica de van der Pauw.
2. Equipo Keithley 2400: Este equipo puede usarse como fuente de tensión o de corriente y como medidor de tensión o de corriente. En este caso ha sido utilizado para generar una tensión que controla un relé que conmuta con las cuatro SMUs del Keithley 4200 hacia cada una de las dos muestras que hemos colocado en el portasustratos.
3. Fuente de corriente bipolar KEPCO BOP 50-20 MG: Encargada de alimentar el electroimán. Debido a su carácter bipolar es capaz de pasar de corrientes y tensiones positivas a tensiones y corrientes negativas automáticamente, lo que facilitará el cambio en el sentido del flujo de campo magnético para las medidas de efecto Hall. Esta fuente es controlada por el sistema SCS – 4200.
4. Electroimán ALPHA 7500: Electroimán con una densidad de flujo magnético máximo de ~ 1 T, refrigerado por un circuito cerrado de agua.

2.4 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

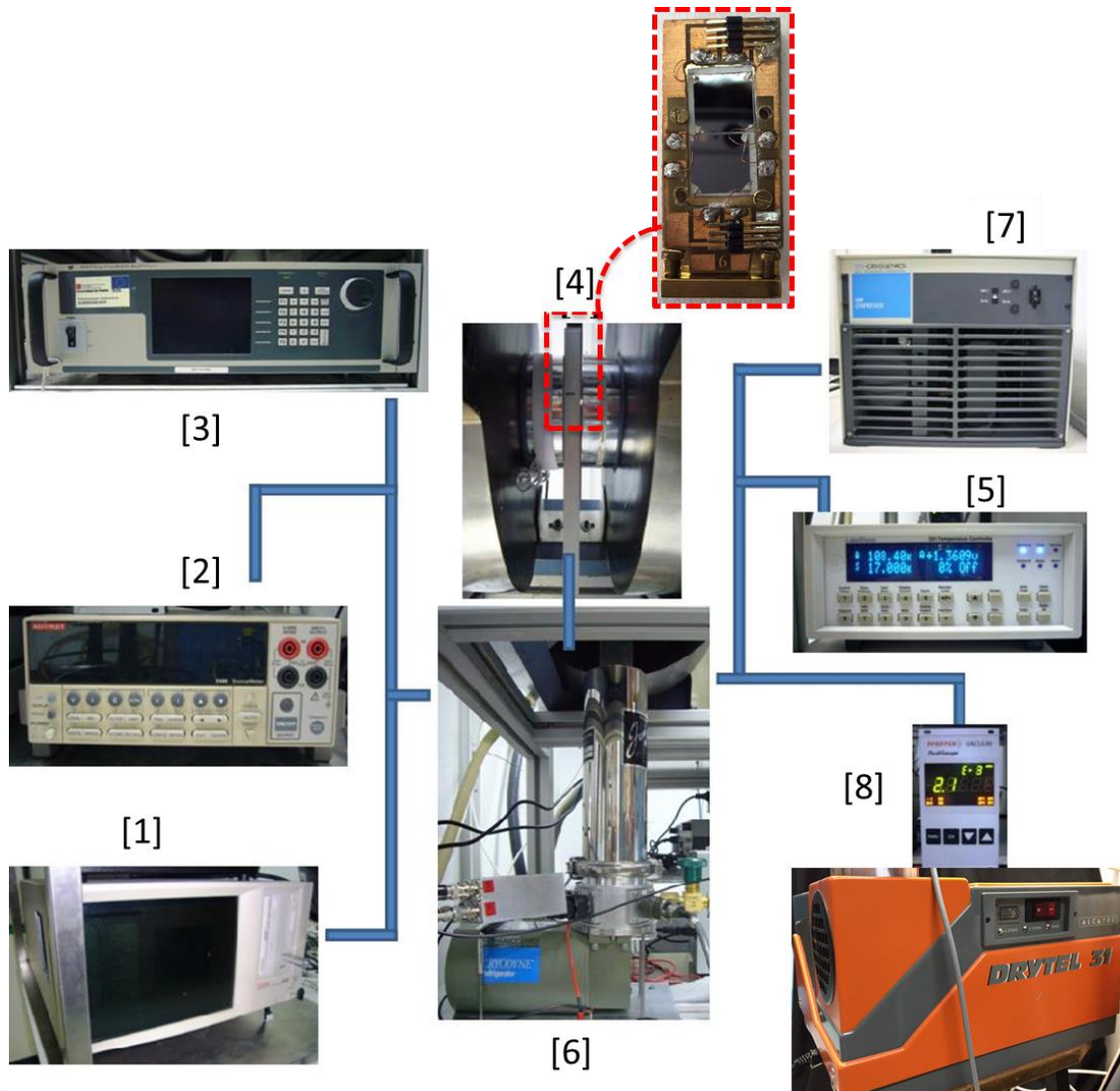


Figura 2.23 Montaje experimental utilizado para obtener las propiedades de transporte eléctrico en función de la temperatura. Encuadrado en rojo se muestra uno de los portasustratos utilizados durante esta tesis. Permite medir hasta dos muestras diferentes de forma automática.

5. Controlador de temperatura Lakeshore 331: Este equipo nos permite obtener la lectura de la temperatura mediante la medida de un sensor de temperatura de AlGaAs colocado en el dedo frío del criostato y cercano al portamuestras. Además, efectúa la estabilización de la temperatura en el valor deseado para la medida mediante el control de un pequeño calefactor.
6. Criostato Janis CSC-450ST: Este criostato es capaz de variar la temperatura del portamuestras en un rango de 7-500 K. Funciona mediante un ciclo cerrado de helio líquido.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

7. Compresor de He: Comprime gas He en un circuito cerrado produciendo la disminución de la temperatura en el criostato.
8. Sistema de vacío: Este sistema lo forman una bomba turbomolecular apoyada por una bomba de membranas que hace vacío en la cámara del portamuestras. Este vacío es importante para evitar que, al bajar la temperatura, el vapor de agua presente se condense sobre la muestra, lo cual falsearía las medidas. El vacío que se realiza es en torno a 10^{-5} mbar. La medida de este vacío se realiza mediante un medidor Penning.

2.4.2 Fotoconductividad Espectral

El experimento de la medida espectral de la fotoconductividad consiste en iluminar una muestra con un haz de luz monocromático y medir el cambio en la resistividad (o conductividad) del material en la configuración de van der Pauw. Para obtener la respuesta espectral del material se realizarán medidas de la fotoconductividad en el rango espectral de 1 – 13 μm , o en energías de los fotones, 1.24 – 0.095 eV. Estas medidas se realizarán a temperatura variable situando la muestra en un criostato de He de ciclo cerrado. En las siguientes líneas se describen los instrumentos utilizados así como el método de medida empleado.

En la Figura 2.24 se muestra un montaje fotográfico para ilustrar el sistema de caracterización de la fotoconductividad espectral en función de la temperatura utilizado en esta tesis. El sistema se puede dividir en dos partes principales. Por un lado el sistema óptico con la fuente de luz y el monocromador y por otro lado el sistema de control y medida electrónico cuyo elemento principal lo compone un amplificador síncrono o *Lock-in*. A continuación se nombrarán todos los equipos indicando marca, modelo y detallando sus características.

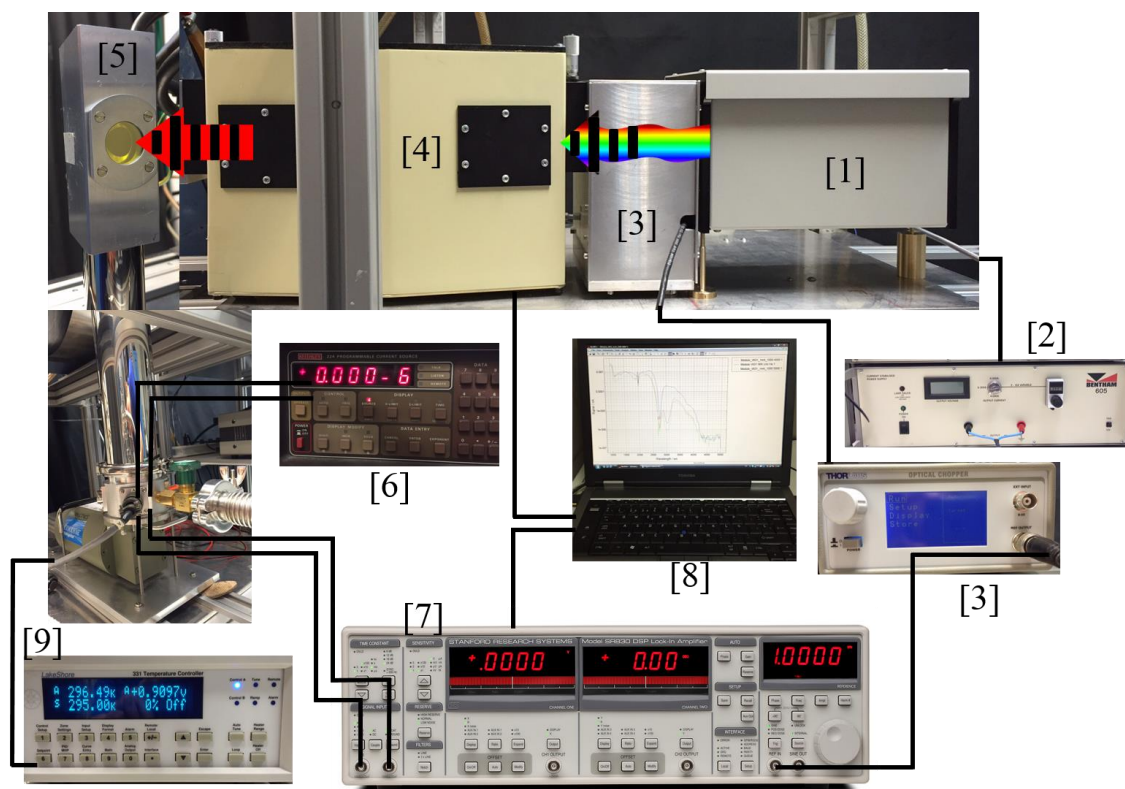


Figura 2.24 Montaje experimental utilizado para realizar las medidas de fotoconductividad espectral en función de la temperatura.

1. Fuente de luz infrarroja SiC 6363 Newport 140 W:

El sistema óptico utiliza como fuente de luz infrarroja una barra de carburo de silicio (Globar) modelo 6363 de la casa Newport de 140 W de potencia que proporciona una intensidad estable de radiación infrarroja en el rango de longitudes de onda de interés. En concreto las dimensiones de la barra son de 0.25 cm de diámetro y 4.12 cm de longitud. Proporciona una irradiancia a 0.5 metros de distancia de entre 10^{-1} - 10^1 $\text{mWm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ en el rango de longitudes de onda de 1 - 25 μm . Mediante el uso de un espejo cóncavo se enfocará la luz proporcionada por la barra en la rendija de entrada del monocromador.

2. Fuente de corriente Bentham 605:

El elemento Globar se encuentra alimentado por una fuente de corriente estable a 12 A y 12 V modelo Bentham 605.



Figura 2.25 Barra de carburo de silicio (Globar) modelo 6363 de la casa Newport utilizada como fuente de infrarrojos durante esta tesis.

3. Chopper óptico MC2000 Thorlabs:

Previamente a la entrada de la luz en el monocromador, se utilizará un *chopper* óptico que bloqueará el paso del haz de luz de manera periódica. Consiste básicamente en un disco formado por aspas que girarán con una cierta frecuencia, determinada con el uso de un controlador electrónico modelo MC2000 de la marca Thorlabs. En función del paso de aspas utilizadas puede cubrir un rango de frecuencias de 1 Hz – 10 kHz. El motor del *chopper* utiliza un controlador de velocidad con un lazo de seguimiento de fase (*phase-locked loop* o PLL) diseñado para mantener de manera precisa la velocidad de interrupción de la luz y frecuencia relativa a una señal de referencia. Un sintetizador de señales interno provee la señal estable y precisa de referencia.

4. Monocromador Bentham TMc300:

Se hará uso de un monocromador de la casa Bentham, modelo TMc300. Este monocromador dispone en su interior de una torreta con tres redes de difracción planas como elementos dispersivos de la radiación proveniente de la fuente. En una red de difracción se hace uso del fenómeno de interferencia para descomponer la luz incidente en su espectro, en lugar de utilizar el fenómeno de refracción en el interior de un prisma.

El monocromador utiliza una configuración Czerny-Turner de tal manera que la red de difracción es iluminada por un haz de luz colimada previamente por un espejo



Figura 2.26 *Chopper* óptico modelo MC2000 de la marca Thorlabs utilizado en esta tesis para las medidas de fotoconductividad espectral.

cóncavo. En función del ángulo de incidencia de la luz sobre la red se podrá variar en un amplio rango espectral la luz difractada. Concretamente el movimiento angular de la torreta es controlado por un motor paso a paso, que permite una resolución angular de 0.00072° lo que da lugar a 500000 pasos por vuelta de la torreta.

Las ecuaciones que gobiernan el fenómeno de la difracción admiten soluciones para ciertos múltiplos enteros de la longitud de onda en consideración, llamados órdenes de difracción. Por tanto se hará uso de una rueda de filtros con 8 posiciones a la entrada del monocromador con el fin de eliminar las contribuciones de órdenes de difracción superiores al primero. Por último, a la entrada y a la salida del monocromador dispondremos de unas rendijas cuya apertura podremos controlar con un tornillo micrométrico. Con estas rendijas podremos regular tanto la cantidad de flujo radiante que incidirá sobre la muestra como el ancho de banda espectral proveniente del monocromador $\Delta\lambda$, para una determinada longitud de onda seleccionada λ . Por lo tanto, habrá que llegar a una solución de compromiso para el tamaño de rendija seleccionado, de tal manera que no sea demasiado estrecho como para que no podamos medir señal ni demasiado ancho como para que el ancho de banda espectral sea tan grande que perdamos resolución en la respuesta espectral del material bajo análisis.

5. Criostato Janis CSC-450ST:

A la salida del monocromador dispondremos un criostato de helio de ciclo cerrado donde situaremos la muestra a medir. La carcasa del criostato cuenta con una

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

ventana de ZnSe que tiene una transmisión en el rango de interés prácticamente plana y de aproximadamente un 75 %. Situaremos el criostato de tal manera que el haz proveniente de la rendija de salida del monocromador entre por el criostato a través de la ventana de ZnSe e incida perpendicularmente sobre la superficie de la muestra. El criostato de He se encuentra bajo condiciones de vacío haciendo uso del mismo equipamiento que el comentado en la Figura 2.23, número [8]. Asimismo, el criostato permitirá realizar medidas de fotoconductividad a temperaturas criogénicas gracias al mismo compresor de He comentado en la Figura 2.23, número [7] y el mismo controlador de temperatura, número [5].

6. Keithley 224:

El montaje eléctrico utilizado para realizar las medidas eléctricas en la muestra es el método de medida en 4 puntas o técnica de van der Pauw, ya comentada en el apartado anterior. Fijaremos una corriente por dos terminales contiguos de la muestra haciendo uso de una fuente de corriente programable Keithley 224 y mediremos la tensión diferencial a través de los otros dos contactos haciendo uso de la entrada diferencial de tensión del *Lock-in*. Todas las conexiones se realizan en la base del criostato Janis CSC-450ST, de donde saldrán los 4 hilos, recorriendo todo el mástil del criostato hasta su parte superior, donde contactarán a la muestra.

7. Amplificador síncrono o *Lock-in* SR – 830 Stanford:

En nuestro experimento, el haz de luz que haremos incidir sobre la muestra se encuentra mecánicamente interrumpido a una cierta frecuencia. Por lo tanto, la señal de voltaje que midamos sobre la muestra como respuesta a esa iluminación, será una señal alterna con la misma frecuencia que la de la fuente de excitación.

Podríamos realizar la medida en continua, tomando primeramente el valor de tensión en oscuridad y a continuación el valor de tensión bajo iluminación y obteniendo la diferencia. Sin embargo, debido a que esta diferencia puede presentar valores muy bajos, es recomendable el uso de un *Lock-in*. Efectivamente, pongamos como caso práctico que deseamos medir una diferencia de tensión producida por la iluminación del orden de los μV sobre una señal de tensión del orden de 1 V (que es el valor de tensión del orden de los que obtendremos en la configuración de van der Pauw). En este caso, para medir esta diferencia en continua sería necesario disponer de un equipo con una

precisión de superior a 18 bits, es decir, con un margen dinámico de una parte en 200000 lo cual resulta muy complicado de diseñar. Por otro lado, la presencia del ruido $1/f$, siendo f la frecuencia de la señal, recomienda que la medida se haga a una frecuencia cuanto más alta mejor. De esta manera, estaremos realizando la medida en la zona dominada por el ruido blanco o ruido térmico, que se define como la menor señal de ruido alcanzable a una determinada temperatura.

Por tanto, para realizar estas medidas la excitación infrarroja se convertirá en alterna con una determinada frecuencia mediante el uso del *chopper* óptico y utilizaremos un amplificador *Lock-in* con entrada diferencial. Este equipo puede medir señales del orden de nanovoltios sobre un ruido de fondo muy superior. Para ello utiliza la técnica de detección sensible a fase que permite obtener el valor de una señal a una frecuencia de referencia descartando el ruido presente en otras frecuencias. Para reducir al máximo el ruido, el *Lock-in* limita el ancho de banda de frecuencias en el que mide la señal, haciéndolo lo más estrecho posible.

Para ello, este instrumento multiplica la señal de alterna a medir, que previamente ha sido amplificada, por una señal sinusoidal pura a la frecuencia de referencia, que genera mediante un lazo de seguimiento de fase (*phase locked loop* o PLL) a la frecuencia de referencia. La frecuencia de referencia será la frecuencia de giro del *chopper*, con la cual el *Lock-in* se encuentra constantemente sintonizado.

En el caso general, la señal de alterna a medir estará formada por la propia señal más ruido, pudiéndose representar este ruido por señales variables para todas las frecuencias. En el dominio de la frecuencia, el teorema de Fourier expresa que cualquier señal periódica se puede representar como una suma de señales sinusoidales con diferentes amplitudes, frecuencias y fases. Por lo tanto, todas las componentes de la señal a medir (la propia señal y el ruido), serán multiplicadas por la señal de referencia utilizada por el *Lock-in*.

Matemáticamente, las funciones que expresan las ondas sinusoidales de diferente frecuencia son funciones ortogonales, es decir, el promedio de su producto es cero a no ser que sus frecuencias sean exactamente las mismas. El filtro pasa-baja es el elemento que proporcionará ese promedio. En consecuencia, únicamente la señal a medir con la misma frecuencia que la señal del *chopper* será medida, eliminándose todas las componentes de la señal con las frecuencias del ruido.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

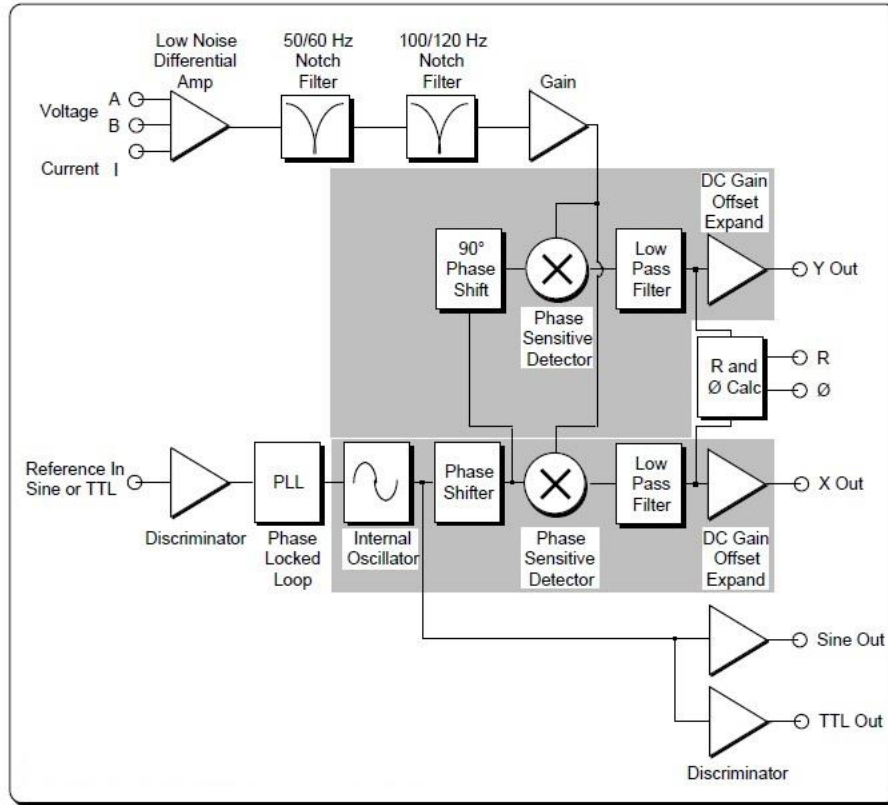


Figura 2.27 Diagrama de bloques del amplificador *Lock-in* modelo SR830 de la casa Stanford.

El filtro pasa-baja consiste básicamente en un circuito RC. En función de la constante de tiempo de este circuito, podremos controlar el ancho de banda centrado en la frecuencia de referencia y por tanto eliminar una mayor cantidad de ruido. Sin embargo, en este punto hay que establecer un acuerdo entre el tiempo de medida y la cantidad de ruido que quedará en la señal y que estamos dispuestos a aceptar en nuestro experimento.

De esta manera, el amplificador *Lock-in* nos proporcionará directamente el cambio de tensión, ΔV , experimentado en el material a causa de la excitación luminosa:

$$\Delta V = V_{il} - V_{os} \quad (2.16)$$

Donde V_{il} es el valor de la tensión en iluminación y V_{os} es valor de la tensión en oscuridad.

En la Figura 2.27 se muestra el diagrama de bloques del amplificador *Lock-in* proporcionado por el fabricante utilizado en esta tesis. Se pueden identificar claramente las diferentes etapas comentadas anteriormente: etapa primera de amplificación, etapa



Figura 2.28 Detector piroeléctrico Bentham DH-PY.

de detección sensible a fase (la que realiza el producto de la señal sinusoidal de referencia por la señal periódica a medir), y filtro pasa-baja (el que realiza el promedio del producto anterior, descartando todas las componentes de la señal con frecuencia diferente a la de la señal de referencia).

8. Software BenWin+:

Programa preparado para controlar y automatizar el monocromador y el *Lock-in* para realizar las medidas de fotoconductividad espectral.

9. Controlador de temperatura Lakeshore 331:

Mismo equipo de control de la temperatura del criostato de helio que el utilizado en la estación de caracterización eléctrica, Figura 2.23 número [5].

Para finalizar este apartado, es necesario explicar que los espectros de fotoconductividad mostrados en esta tesis han debido ser previamente calibrados con la respuesta del sistema. Esto es así porque la emisión espectral del sistema formado por el elemento de carburo de silicio y el monocromador no presenta una forma plana en función de la longitud de onda. Para realizar el proceso de calibración se ha obtenido la respuesta del sistema haciendo uso de un detector piroeléctrico Bentham DH-PY previamente calibrado por el fabricante. El detector incorpora como elemento fotosensible un detector piroeléctrico de 2 mm^2 con una responsividad (voltios generados por watio de luz incidente) de $\sim 1.5 \times 10^5 \text{ VW}^{-1}$ para todo el rango de longitudes de onda de interés. Además incorpora en una ventana de KRS5 (bromuro de

talio – ioduro de talio) que permite una transmitancia de la luz del 70 % en el rango de longitudes de onda de 1 – 40 μm . Por último, el detector incorpora un amplificador de acoplo de impedancias que convierte la señal de corriente a tensión.

2.4.3 Medidas de transporte bajo iluminación infrarroja

Con el fin de analizar el efecto de la iluminación infrarroja en las propiedades de transporte de los materiales estudiados en esta tesis, se preparó un montaje específico que permitiera llevar a cabo este tipo de medidas.

El esquema de la Figura 2.29 presenta los elementos básicos de dicho montaje. Para ello, se utilizó el criostato de helio con las carcasas preparadas para las medidas ópticas, es decir, con la ventana de ZnSe colocada enfrente de la posición de la muestra. Se prepararon unos nuevos polos para el electroimán, de tal manera que uno de ellos

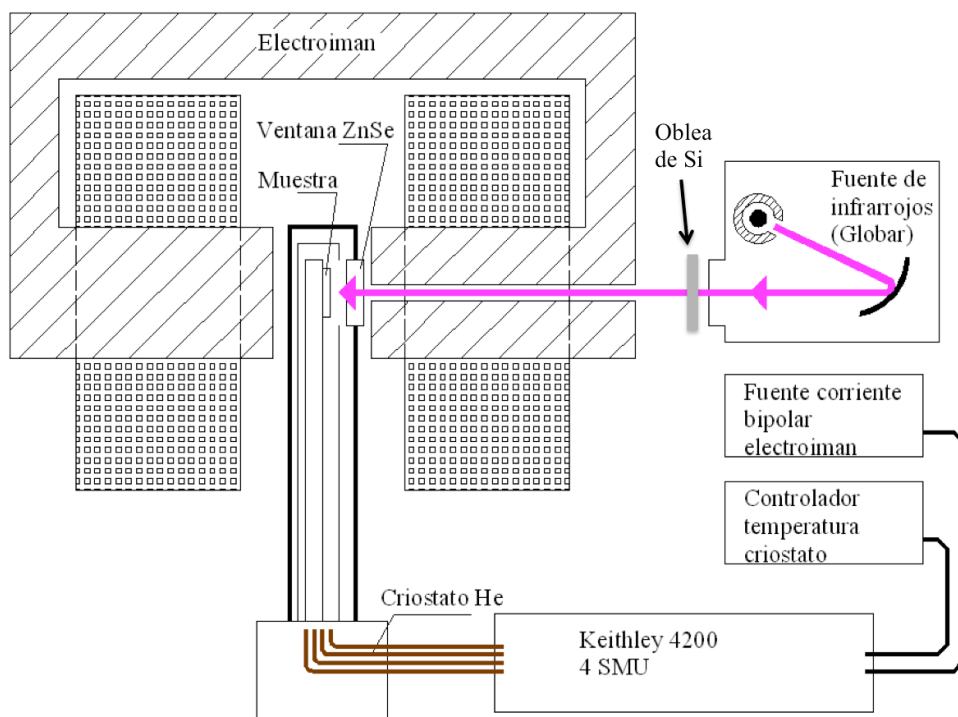


Figura 2.29 Esquema del montaje utilizado para realizar las medidas de transporte eléctrico bajo condiciones de iluminación infrarroja con fotones de energía inferior a 1.1 eV.

2.4 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

presentase un vaciado cilindrico por su eje central. El diámetro del vaciado cilíndrico se seleccionó de tal manera que permitiese la iluminación completa y homogénea de la muestra a través del polo del electroimán. De esta manera, alineando la fuente de luz infrarroja, con los polos del electroimán y la ventana de ZnSe, fue posible realizar medidas de transporte eléctrico dependientes de la temperatura bajo el efecto de la iluminación infrarroja. Con el fin de filtrar cualquier componente de la luz proveniente del elemento de SiC con energías superiores al gap del Si, se utilizó una oblea de silicio a la salida de la fuente de Globar a modo de filtro paso largo para luz de longitud de onda superior a 1100 nm.

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

*It was almost as incredible as if you fired a 15-inch shell at a piece of tissue paper and
it came back and hit you”*

Ernest Rutherford

3.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se analizarán mediante diversas técnicas físicas las propiedades estructurales de las láminas de silicio supersaturado con vanadio. En concreto, se estudiarán las muestras de silicio implantadas con vanadio con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm⁻² y posteriormente procesadas mediante PLM con una densidad del pulso de 1 Jcm⁻², así como las muestras de silicio implantado con la misma dosis de 10^{16} cm⁻² y procesadas con PLM a 4 distintas densidades de energía: 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm⁻². De esta manera será posible estudiar el efecto que tiene en las propiedades estructurales la variación de ambos parámetros por separado: las dosis de implantación y la densidad de energía del proceso PLM. También, en el apartado de microscopía electrónica se analizará el grado de cristalinidad de láminas de Si implantadas con Si y procesadas con PLM. Los objetivos principales de este capítulo serán:

- Estudiar los perfiles de concentración en profundidad.
- Analizar la calidad cristalina así como la identificación de posibles defectos estructurales.
- Investigar la posición del vanadio en la red cristalina del silicio: intersticial o sustitucional.

3.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS POR TIEMPO DE VUELO

El objetivo principal de la técnica ToF-SIMS será el de obtener los perfiles de concentración en profundidad. De estos perfiles será posible averiguar si se han obtenido concentraciones de vanadio superiores al límite de Mott. Asimismo será posible estimar los espesores de las láminas de silicio supersaturado con vanadio. Por último, dada la naturaleza explosiva del proceso de PLM, es sabido que parte de las impurezas introducidas en la red del silicio serán expulsadas de la misma. Integrando los perfiles de concentración obtendremos la dosis remanente de impurezas atrapadas en el silicio y podremos compararla con la dosis de implantación utilizada.

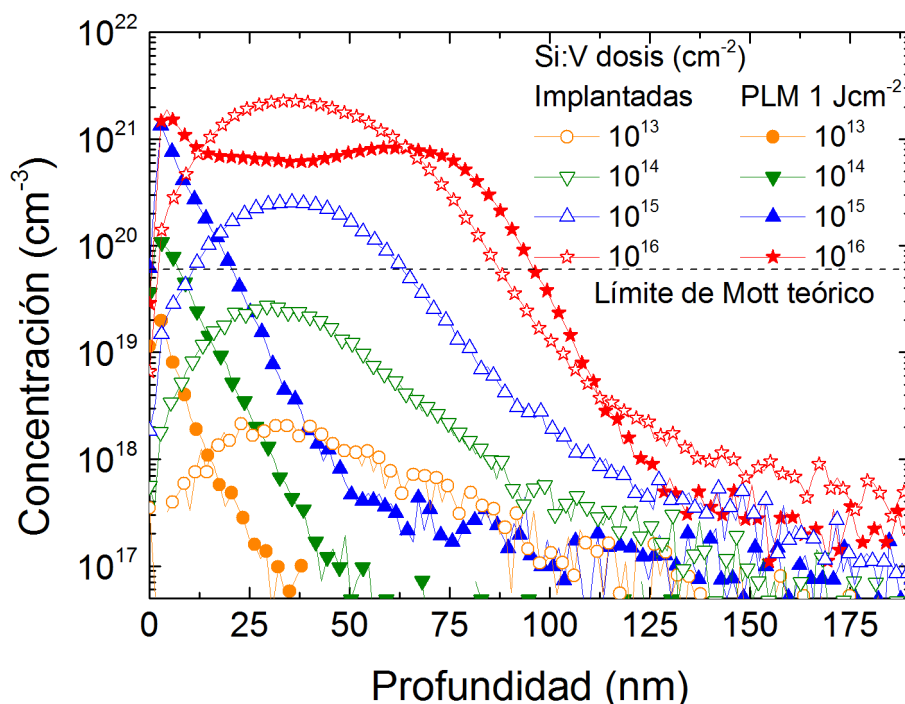


Figura 3.1 Perfil de concentración en profundidad de las muestras de Si supersaturadas con V tras la implantación con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} a 32 keV y tras el proceso de PLM a 1 Jcm^{-2} .

La Figura 3.1 muestra los perfiles de concentración en profundidad de las muestras de silicio implantadas con vanadio con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} con una energía de 32 keV y posteriormente procesadas mediante PLM con una densidad de energía del pulso de 1 Jcm^{-2} . También se han representado con fines comparativos los perfiles de concentración para las muestras recién implantadas (sin sufrir el efecto del PLM). La línea discontinua representa el límite de concentración teórico para que se dé la transición aislante – metal (transición de Mott).

En líneas generales se observan las siguientes características. En primer lugar, a medida que la dosis de implantación aumenta se obtienen concentraciones de vanadio mayores. Por otro lado, observamos que para las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} se han obtenido, tras el proceso de PLM, concentraciones de vanadio por encima del límite de Mott. En concreto, se ha superado el límite de la transición aislante – metal en espesores de aproximadamente 25 nm para la muestra implantada con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y de aproximadamente 100 nm para la muestra implantada con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} . La muestra implantada con la dosis de 10^{13} cm^{-2} no supera el límite de Mott y la de 10^{14} cm^{-2} lo supera ligeramente en una fina capa

3.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS POR TIEMPO DE VUELO

superficial de no más de 7 nm de espesor. Este resultado es importante, ya que nos confirma que con estas muestras será posible estudiar el efecto que la transición aislante – metal pueda tener en las propiedades optoelectrónicas del material.

Por otro lado, si comparamos los perfiles de concentración antes y después del proceso PLM podemos destacar varias características. Por un lado, para las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} , 10^{14} y 10^{15} cm⁻² se observa un claro movimiento del perfil de impurezas hacia la superficie del silicio tras el proceso de PLM. Además, tras el proceso de PLM la concentración de vanadio crece a medida que nos acercamos a la superficie. Este efecto es una consecuencia de segundo orden propia del proceso PLM y es conocido con el nombre de efecto quitanieves.[5⁵¹ Cuando la lámina implantada es fundida por el PLM hasta una determinada profundidad, se produce el proceso de solidificación desde ese punto hacia la superficie, con un frente de solidificación que avanza a velocidades de varios metros por segundo. Debido a la diferencia de solubilidad de la impureza implantada entre la fase líquida y la fase sólida, dicha impureza permanece preferentemente en la fase líquida y avanza hacia la superficie empujada por el frente de solidificación. Este proceso produce unos perfiles característicos con un incremento de la concentración de la impureza implantada a medida que nos acercamos hacia la superficie de la muestra.

Sin embargo, la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm⁻² no presenta el mismo efecto quitanieves, sino otro de los fenómenos característicos del proceso PLM. En concreto, se observa un comportamiento contrario que el del resto de las muestras. Vemos como en este caso la concentración de vanadio parece disminuir tras el proceso PLM, mientras que el perfil en profundidad penetra más en el interior del sustrato.

Para poder entender esta diferencia es importante destacar primero que la profundidad de penetración del pulso láser depende del grado de amorfización del material, entre otros factores. Para silicio cristalino, la densidad de energía mínima para fundir una capa superficial con un láser de las mismas características que el usado en esta tesis (KrF) está en el entorno de 0.75 Jcm⁻².⁷¹ Sin embargo, si la capa es amorfa, el valor necesario para fundirla se reduce hasta 0.2 Jcm⁻². En el caso de las muestras presentadas en la Figura 3.1, el grado de amorfización aumenta con la dosis de implantación, siendo máximo para el caso de la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm⁻². Para esta muestra por tanto, se habrá fundido una capa de mayor espesor. En la fase líquida, debido a que el coeficiente de solubilidad y el coeficiente de difusión de la

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

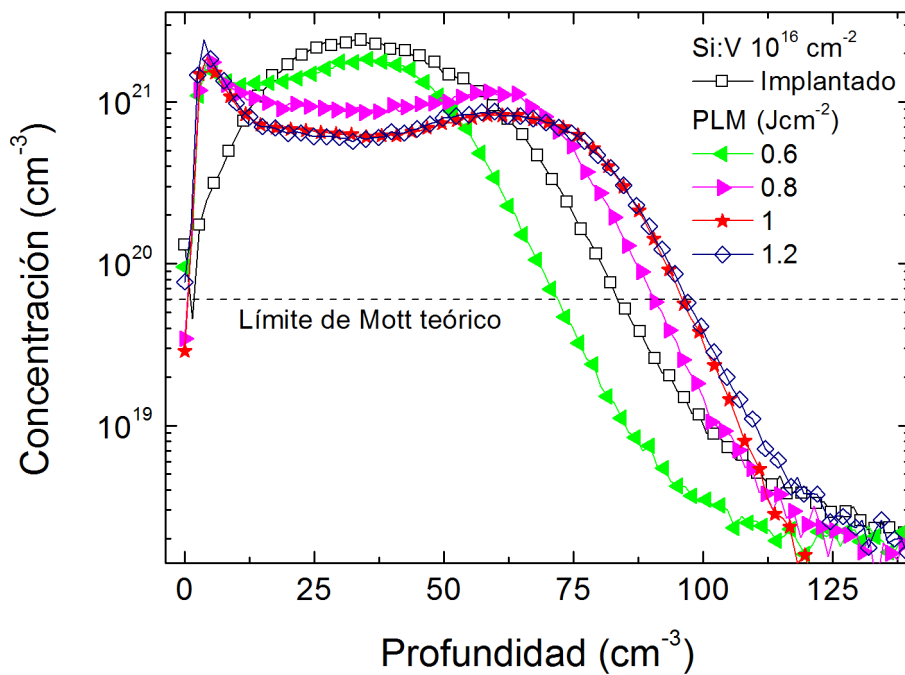


Figura 3.2 Perfil de concentración en profundidad de las muestras de Si supersaturadas con V tras la implantación con la dosis de 10^{16} a 32 keV y tras el proceso de PLM a 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm⁻².

impureza son mucho mayores que en la fase sólida, éstas tienden a distribuirse rápidamente de manera homogénea por toda la fase líquida. Esto da lugar a un perfil en profundidad rectangular. Cuanto mayor sea la profundidad de penetración del láser, mayor será la profundidad alcanzada por el perfil rectangular y menor será la concentración máxima de impurezas,^{71, 72} ya que estas deben repartirse en un volumen mayor. Cuando comienza la fase de recristalización, muchas de las impurezas quedan atrapadas en la fase sólida, mientras que, debido al efecto quitanieves, otras son empujadas hacia la superficie. Por eso observamos como el perfil de concentración también aumenta a medida que nos desplazamos hacia la superficie.

La Figura 3.2 presenta los perfiles de concentración en profundidad para las muestras implantadas con la misma dosis de 10^{16} cm⁻² pero procesadas con diferentes densidades de energía del pulso láser: 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm⁻². También se presenta a efectos comparativos el perfil de concentración en profundidad para la muestra recién implantada (sin someterse a PLM), y en línea discontinua se indica el límite de concentración teórico para obtener un material de banda intermedia.

La primera característica importante es que todas las muestras presentan concentraciones ampliamente superiores al límite de Mott independientemente de la

3.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS POR TIEMPO DE VUELO

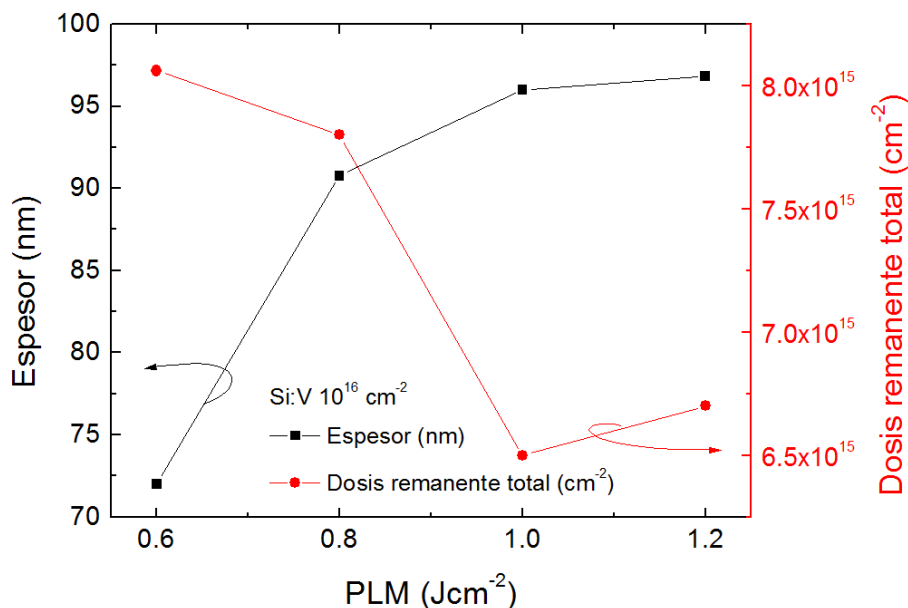


Figura 3.3 Valores de espesores en el eje de ordenadas izquierdo y de dosis remanente tras el proceso de PLM en el eje de ordenadas derecho para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{16} cm^{-2} a 32 keV en función de la densidad de energía del PLM.

densidad de energía del pulso láser. Por lo tanto, teóricamente en todas estas muestras podremos realizar el análisis de las propiedades de transporte con la suposición de que se ha formado un material de banda intermedia en la capa de silicio supersaturado con vanadio.

Observando detenidamente la Figura 3.2 vemos importantes diferencias en función de la densidad de energía del pulso láser. En primer lugar, se observa como la profundidad alcanzada por el perfil es mayor a medida que aumenta la densidad de energía del PLM. También observamos que en la zona relativamente plana del máximo de concentración, a mayor densidad de energía del PLM se alcanzan menores valores de concentración. Estas dos observaciones están en concordancia con el efecto de perfil rectangular explicado en el análisis de la Figura 3.1. Como ya se comentó, la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} es la que ha sufrido el mayor grado de amortización y por tanto el pulso láser habrá penetrado una mayor profundidad dentro del material. En este caso concreto, la profundidad de penetración vendrá dada por la energía liberada por el PLM, puesto que todas las muestras presentan el mismo grado de amortización ya que han sido implantadas con la misma dosis. Por ello observamos como a mayor densidad de energía de PLM, mayor es la profundidad del perfil de concentración y menor la concentración final obtenida en la región del máximo.

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La Figura 3.3 presenta los valores de espesores y dosis remanente tras el proceso de PLM para la muestra implantada con la mayor dosis (10^{16} cm^{-2}) en función de la energía del PLM. El valor del espesor se ha escogido tomando como referencia la concentración correspondiente al límite de Mott. Para calcular la dosis remanente total se ha realizado la integración del perfil de concentración para cada una de las muestras tratadas con diferentes densidades de energía de PLM.

Se observa claramente el efecto comentado de aumento del espesor a medida que aumenta la densidad del PLM. Vemos que prácticamente no existen diferencias en los espesores para las muestras procesadas a 1 y 1.2 Jcm^{-2} , siendo los cambios más importantes para las muestras procesadas a 0.6 y 0.8 Jcm^{-2} . Con respecto a la dosis remanente observamos cómo ésta disminuye desde $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ hasta $6.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ con el aumento del PLM, presentando una ligera subida para la mayor energía de PLM que no es significativa. El hecho de que la dosis remanente disminuya al aumentar el PLM está en acuerdo con el efecto quitanieves, produciéndose un aumento de la expulsión del vanadio hacia el exterior del silicio al aumentar la energía del PLM.

3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Mediante el estudio de las imágenes obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión se analizará la calidad cristalina de las láminas de silicio supersaturado con vanadio. Se estudiará el espesor de la lámina supersaturada y se comparará con los perfiles de concentración en profundidad obtenidos en el apartado anterior. Asimismo, se identificarán posibles defectos extensos. Mediante el análisis de los patrones de difracción de electrones se identificará las posibles fases del cristal: monocristalino, policristalino o amorfo. También se analizará la calidad cristalina de una muestra de silicio implantada con silicio y procesada mediante PLM que será posteriormente utilizada para comparar las propiedades optoelectrónicas de los materiales supersaturados y su posible relación con la presencia de defectos estructurales.

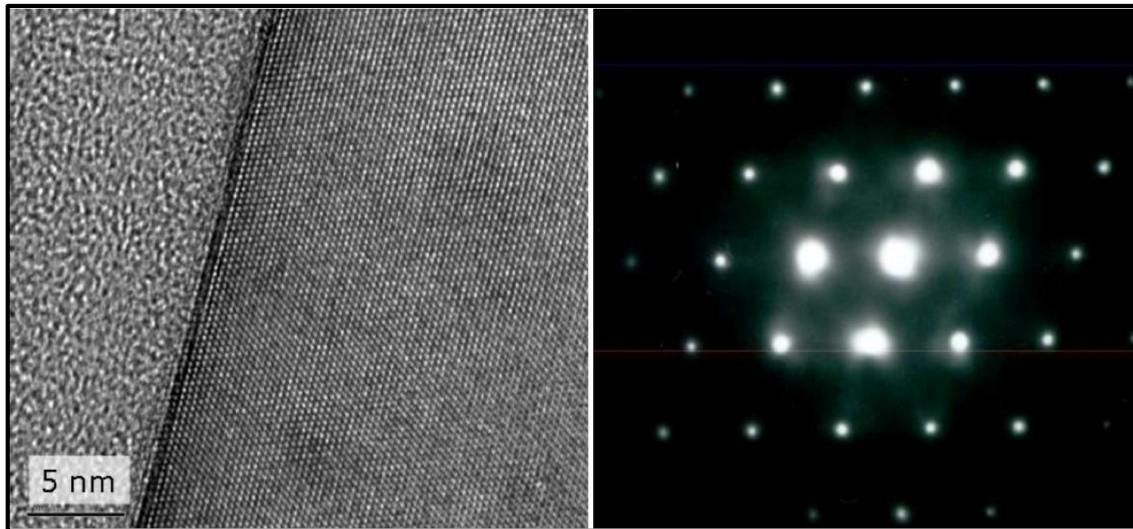


Figura 3.4 (a) Imagen TEM de alta resolución de un sustrato de silicio virgen de referencia sin procesar de características idénticas a los utilizados para fabricar los materiales supersaturados. Se indica la región amorfa correspondiente a la resina utilizada para fabricar las muestras de TEM. (b) Patrón de difracción de electrones correspondiente a la región observada por TEM de alta resolución. Imagen obtenida de la Ref.³⁹

La Figura 3.4 (a) presenta una imagen TEM de alta resolución para un sustrato de silicio virgen de referencia sin procesar de características idénticas a los utilizados para fabricar los materiales supersaturados, mientras que la Figura 3.4 (b) presenta el patrón de difracción de electrones correspondiente. Se indica la zona amorfa correspondiente a la resina utilizada para la fabricación de la muestra. Observamos, como era de esperar, una estructura cristalina perfecta. Utilizaremos esta imagen de TEM y el patrón de difracción de electrones a modo de referencia para a continuación estudiar las láminas de silicio implantadas con silicio y las láminas de silicio supersaturado con vanadio.

La Figura 3.5 presenta 4 imágenes TEM a diferentes aumentos de la muestra de Si implantada con Si con la dosis de 10^{16} cm^{-2} a 170 keV y posteriormente procesada mediante PLM con una densidad de energía del pulso láser de 1 Jcm^{-2} . En la imagen (a), con menos aumentos, se aprecian dos regiones diferenciadas con un claro contraste de imagen, indicando la alta densidad de defectos de estas regiones frente al sustrato de silicio subyacente intacto. La primera región desde la superficie presenta un espesor de unos 283 nm. Esta región aparece caracterizada por unos defectos extensos lineales que cruzan la lámina en direcciones oblicuas con respecto a la perpendicular de la superficie. En concreto, estos defectos lineales forman un ángulo de $\sim 70^\circ$ con respecto

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

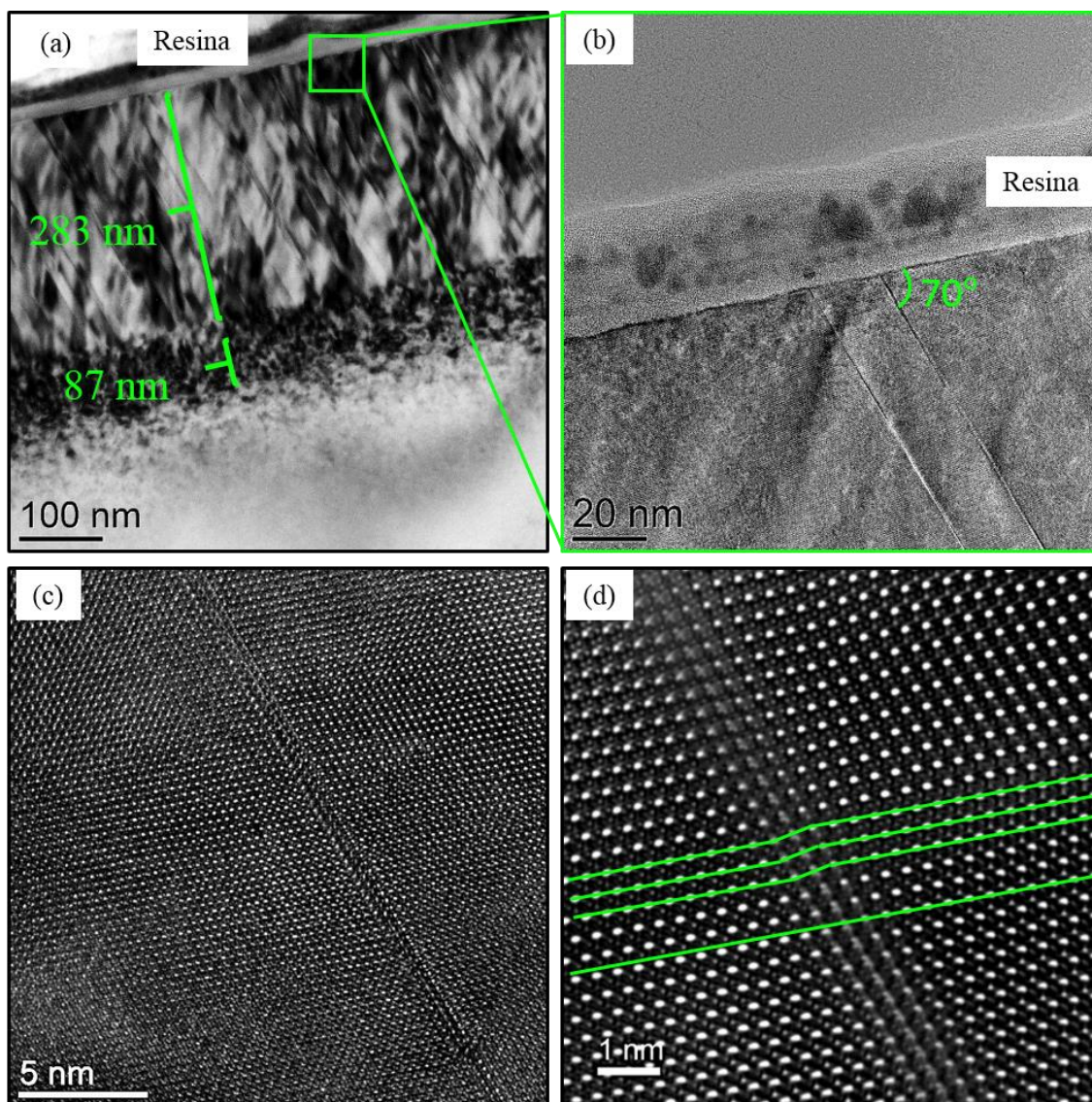


Figura 3.5 Imágenes TEM de la muestra de silicio implantada con silicio con la dosis de 10^{16} cm^{-2} , energía de 170 keV y posterior proceso PLM a 1 Jcm^{-2} de densidad de energía. (a) Imagen que permite analizar los diferentes espesores de capa procesada. (b) Imagen a mayores aumentos que permite observar un detalle de la superficie de la muestra y dos defectos extensos. (c) Imagen de alta resolución que permite apreciar el carácter cristalino de la muestra así como un detalle de uno de los defectos extensos observados. (d) Tratamiento mediante la transformada de Fourier de la imagen TEM de alta resolución que permite eliminar parte del ruido de la imagen permitiendo identificar el defecto extenso como una falta de apilamiento extrínseca.

a la línea de la superficie. A continuación observamos una región de unos 87 nm de espesor que presenta una alta densidad de defectos.

La presencia de estas dos regiones es característica de un proceso PLM en el que el láser no ha llegado a penetrar en toda la lámina implantada. En concreto, el daño producido por la implantación en esta muestra alcanzó una profundidad de 370 nm (283

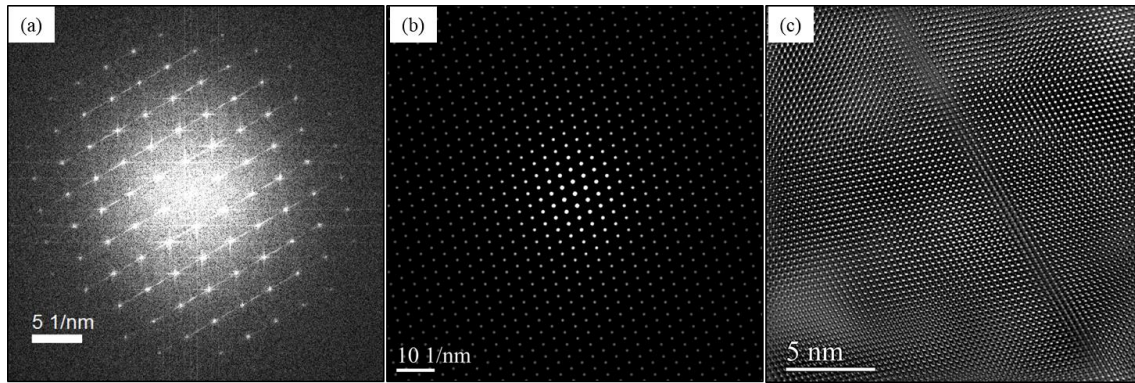


Figura 3.6 (a) Transformada de Fourier de la Figura 3.5 (c) lo que nos proporciona una imagen equivalente al patrón de difracción de electrones. (b) Resultado de aplicar una máscara a la imagen de la transformada de Fourier para capturar únicamente la información de los puntos de difracción, eliminando el ruido de la imagen. (c) Transformada inversa de Fourier de la máscara aplicada. Este procedimiento nos permite reconstruir la imagen en el espacio real, con la ventaja de obtener una imagen más nítida tras todo el proceso.

+ 87 nm). A continuación, el proceso láser fue capaz de fundir un espesor de 283 nm de la región implantada, lo que implicó que la semilla cristalina utilizada para el proceso de recristalización no fuese de alta calidad. Como consecuencia, la lámina recristalizada presenta una alta densidad de defectos extensos. La región no fundida por el láser recibe también una determinada carga térmica, lo que produce un ligero proceso de cristalización, pero presentando importantes defectos estructurales.

La Figura 3.5 (b) presenta una ampliación de la superficie de la muestra, permitiendo observar dos de los defectos extensos que recorren el espesor de la lámina en direcciones oblicuas a la superficie. La Figura 3.5 (c) presenta un detalle de uno de estos defectos. En esta imagen es posible apreciar el ordenamiento cristalino que presenta la lámina recristalizada.

La Figura 3.5 (d) presenta el resultado del tratamiento de la imagen TEM original tras aplicar un procedimiento que elimina el ruido de la imagen y la reconstruye. Este procedimiento consiste en realizar la transformada de Fourier sobre la imagen real. Sobre esa imagen transformada, que representa el patrón de difracción de electrones (Figura 3.6 (a)), se aplica una máscara para capturar únicamente los puntos luminosos asociados a los máximos de difracción de electrones (Figura 3.6 (b)). Por último, sobre la máscara se aplica esta vez la transformada inversa de Fourier para reconstruir la imagen en el espacio real con una reducción importante del ruido (Figura

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

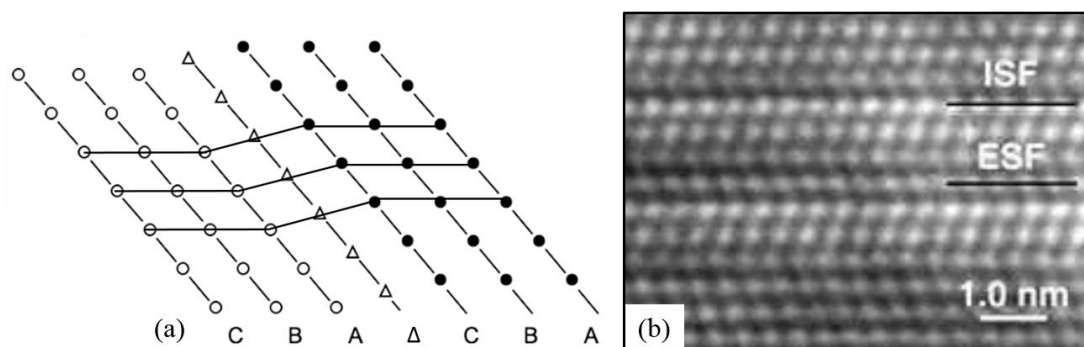


Figura 3.7 (a) Esquema para ilustrar el efecto de una falta de apilamiento extrínseca en el ordenamiento cristalino. (b) Ejemplo de falta de apilamiento intrínseca (ISF) y extrínseca (ESF) en Si (imagen cedida por <http://www.ece.umn.edu/groups/nsfret/TEMPics.html>).

3.6 (c)). Este proceso nos permite apreciar más claramente los diferentes planos cristalinos.

Las líneas verdes de la Figura 3.5 (d) sirven de guías para identificar los planos cristalinos a un lado y al otro del defecto extenso. Observamos como el defecto extenso produce un ligero desviamiento del plano cristalino. La última línea verde inferior cruza toda la imagen indicando la falta de continuidad del plano cristalino. Este tipo de defectos se conocen como faltas de apilamiento.⁶² Aparecen cuando el orden de empaquetamiento de los planos atómicos en el cristal sufre una discontinuidad por la adición de un plano de más (*extrinsic stacking fault* o ESF) o la ausencia de un plano (*intrinsic stacking fault* o ISF).

Para la ESF, el efecto de añadir un plano extra en la red del silicio se presenta en la Figura 3.7 (a). En la región de la falta se puede apreciar como los átomos por debajo de la falta (círculos abiertos) han sido desplazados a lo largo del canal de la falta con respecto a los átomos situados por encima de la falta (círculos sólidos). En la Figura 3.7 (b) se muestran ejemplos de ESF y ISF. Otros ejemplos similares de ESF pueden observarse en la Fig. 6 de la Ref.⁷³ Además, este tipo de defectos siempre aparecen contenidos en los planos de dirección (111) en cristales con estructura FCC, por ser la dirección de mayor grado de empaquetamiento. Estas muestras están orientadas en la dirección (111) y el ángulo que formarían con, por ejemplo, el plano de dirección (11-1) sería de $\sim 70.5^\circ$, en concordancia con el ángulo que forman la línea de la falta con la superficie.

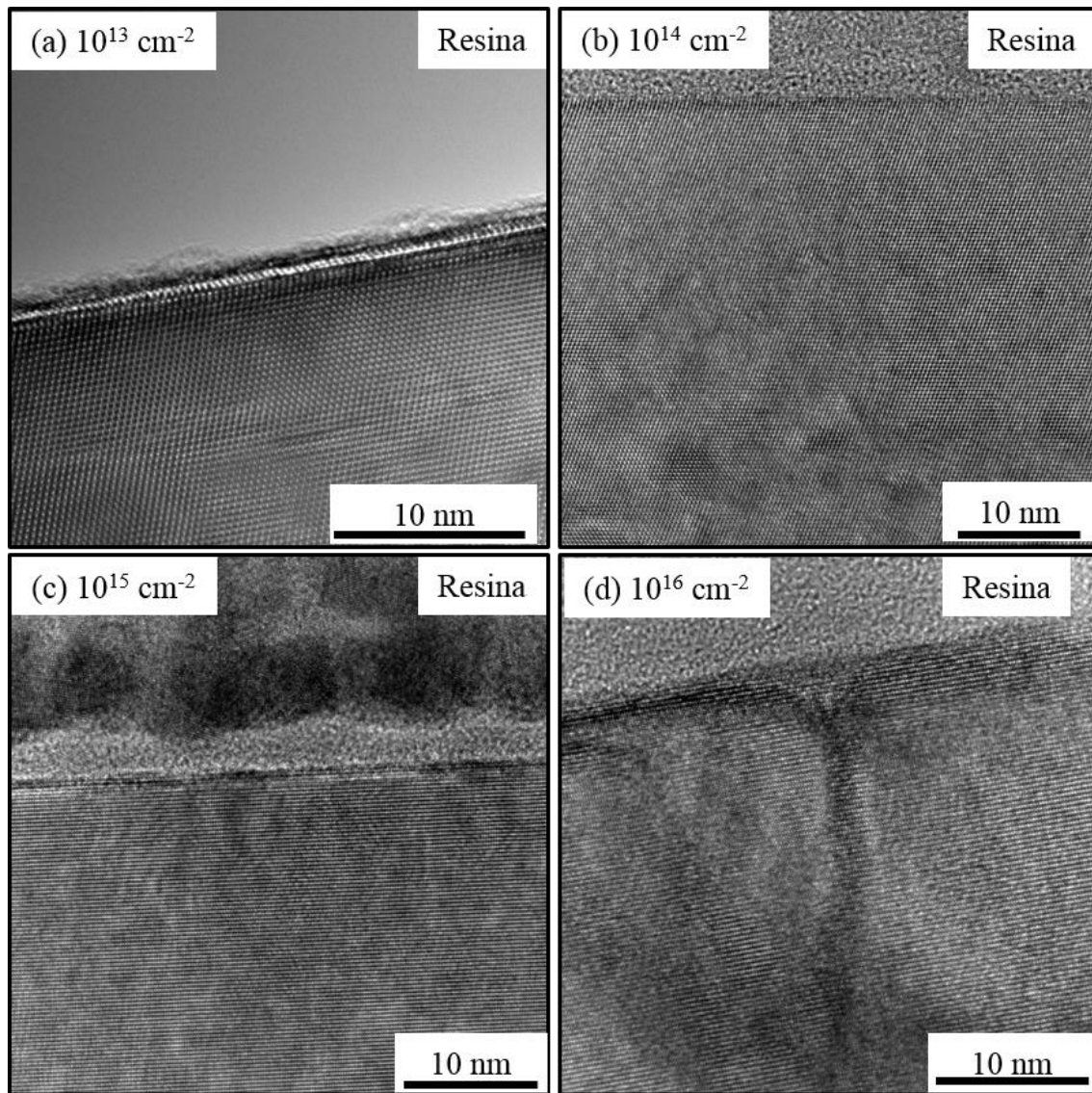


Figura 3.8 Imágenes TEM de alta resolución de las láminas de Si supersaturado con V implantadas con las dosis de 10^{13} (a), 10^{14} (b), 10^{15} (c) y 10^{16} (d) cm^{-2} a 32 keV y posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^2 de densidad de energía.

La presencia de faltas de apilamiento en materiales procesados mediante PLM tras la implantación iónica es comúnmente observada cuando el proceso láser no alcanza a profundizar más allá de la región dañada por la implantación iónica.⁷⁴

La Figura 3.8 presenta 4 imágenes de TEM de alta resolución para las muestras de silicio implantado con vanadio con las dosis de 10^{13} (a), 10^{14} (b), 10^{15} (c) y 10^{16} (d) cm^{-2} y posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^2 de densidad de energía del pulso láser. Con fines comparativos, las 4 imágenes se han tomado con aproximadamente los mismos aumentos. Se indica en las imágenes la parte amorfa correspondiente a la resina utilizada para fabricar las muestras.

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

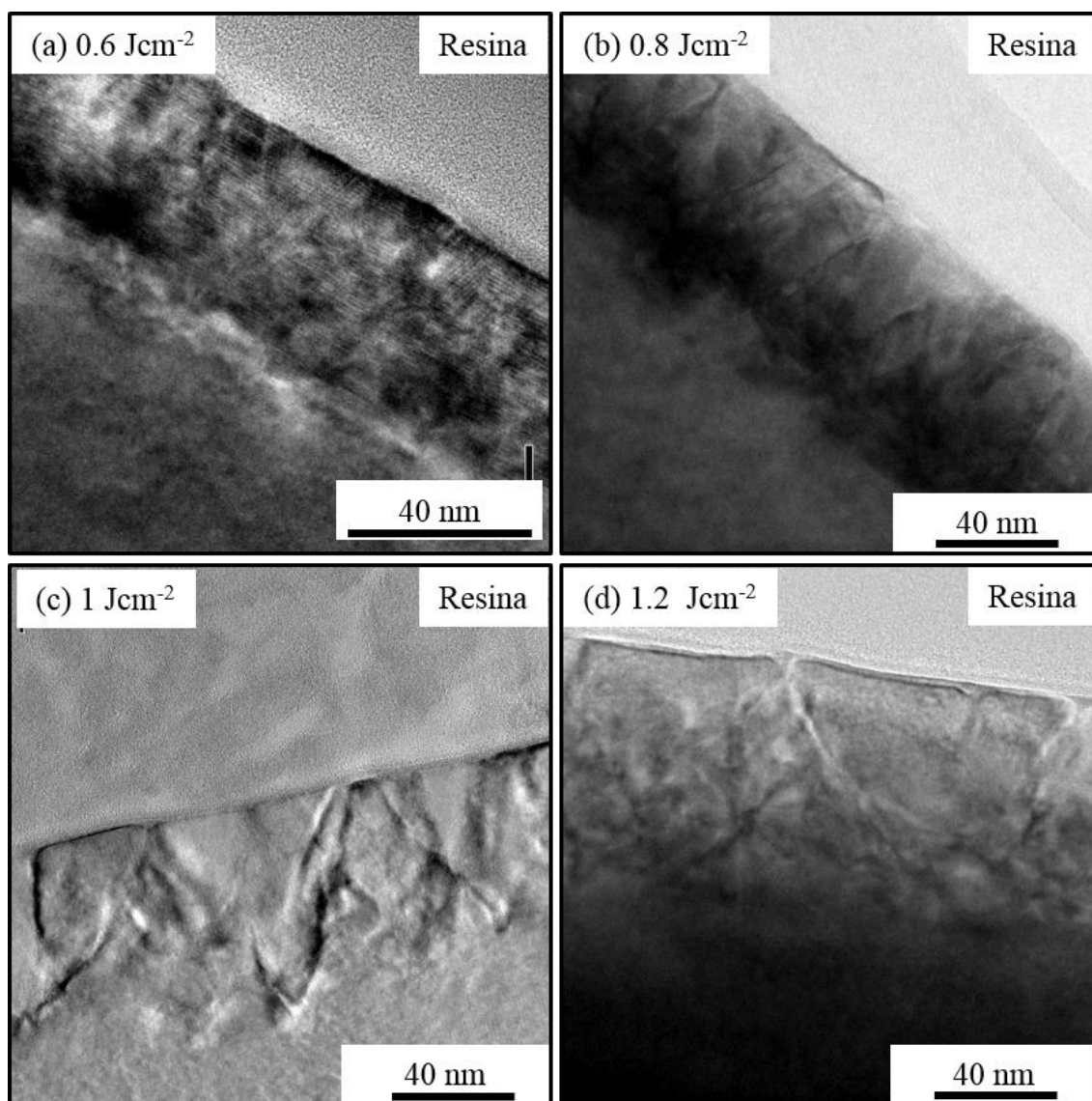


Figura 3.9 Imágenes TEM de alta resolución de las láminas de Si supersaturado con V implantadas con la mayor dosis de 10^{16} cm⁻² a 32 keV y posteriormente procesadas mediante PLM a 0.6 (a), 0.8 (b), 1 (c) y 1.2 (d) Jcm⁻² de densidad de energía.

Podemos observar claramente la excelente calidad cristalina de las láminas obtenidas. En concreto, para las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} , 10^{14} y 10^{15} cm⁻² no es posible apreciar ningún tipo de defecto extenso ni de contraste de imagen que nos pueda informar de la presencia de desorden.

Es importante tener en cuenta que en la Figura 3.8 se presentan los primeros 15, 35 y 25 nm de espesor desde la superficie para las muestras de 10^{13} , 10^{14} y 10^{15} cm⁻² respectivamente. Comparando esos espesores con los de los resultados de ToF-SIMS de la Figura 3.1 se puede comprobar que se corresponden con el espesor donde se acumula la mayor concentración de vanadio. Este es un resultado de gran importancia, ya que

3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

nos indica que ha sido posible obtener una calidad cristalina perfecta en láminas que presentan concentraciones de vanadio de hasta 4 órdenes de magnitud superiores al límite de solubilidad sólida del vanadio en silicio.⁴³

En concreto, para la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} este resultado es aún más destacable, ya que nos confirma que ha sido posible obtener una calidad cristalina excepcional en una lámina que presenta concentraciones de vanadio superiores al límite teórico necesario para que se dé la transición aislante – metal. Para las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} , 10^{14} y 10^{15} cm^{-2} , en imágenes de menores aumentos, no fue posible observar una diferencia de contraste entre la lámina supersaturada con vanadio y el sustrato cristalino, confirmando la excelente calidad pero impidiendo estimar espesores de las láminas procesadas mediante la técnica TEM. Por último, los diagramas de difracción de electrones de estas muestras no presentan diferencias con respecto al de un sustrato de referencia sin tratar, confirmando la buena calidad cristalina de estas láminas.

En relación con la muestra que presenta la mayor dosis de implantación, 10^{16} cm^{-2} PLM de 1 Jcm^{-2} , Figura 3.8 (d), vemos un determinado desorden indicado por el cambio de contraste en diferentes regiones de la imagen.⁶² A pesar de este desorden, es importante destacar que se ha obtenido una estructura claramente cristalina.

La Figura 3.9 presenta 4 imágenes de TEM de alta resolución para las muestras de silicio implantado con vanadio con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesada mediante PLM a 0.6 (a), 0.8 (b), 1 (c) y 1.2 (d) Jcm^{-2} . Con fines comparativos, las 4 imágenes se han tomado con aproximadamente los mismos aumentos. Se indica en las imágenes la parte amorfa correspondiente a la resina utilizada para fabricar las muestras.

Estas muestras presentan defectos extensos frente a las muestras con menor dosis de implantación. También se observa que la densidad de estos defectos disminuye a medida que se incrementa la densidad de energía del PLM. En las cuatro muestras se aprecia una diferencia de contraste entre parte de los primeros $\sim 70 \text{ nm}$ desde la superficie correspondiente a parte de la lámina supersaturada y el sustrato de silicio. Esta diferencia de contraste viene dada principalmente por la presencia del mayor grado de desorden en la lámina supersaturada frente al ordenamiento del sustrato de silicio. Gracias a este contraste ha sido posible estimar el espesor de la lámina supersaturada que presenta este alto grado de desorden.

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La Tabla 3.1 recoge los espesores de la parte de la lámina supersaturada con vanadio en la que se aprecia contraste de imagen con el sustrato de silicio cristalino en las imágenes TEM de la Figura 3.9 así como los espesores estimados de concentración de vanadio a partir de la medida ToF-SIMS que superan el límite de Mott (Figura 3.3) en función de la densidad de energía del PLM.

Vemos como los espesores estimados por ambas técnicas aumentan al aumentar la densidad de energía del PLM. Para todas las densidades de energía del PLM, los espesores estimados mediante ToF-SIMS son mayores que los que presentan defectos extensos observados por TEM. De hecho, el valor de concentración de vanadio que corresponde con los espesores presentados en la Tabla 3.1 asociados a los defectos resulta ser bastante similar para todas las muestras y es de aproximadamente $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Esto nos indicaría que concentraciones de vanadio en silicio de este valor o superiores comienzan a ser inestables en la estructura del silicio, produciéndose diversos tipos de defectos extensos con el fin de acomodar la tensión producida por la alta concentración de impurezas.

La comparación de las imágenes tomadas en la Figura 3.5 de la muestra de Si implantada con Si y las de la Figura 3.9 de las muestras de Si implantadas con V permite observar que en el caso de las muestras implantadas con V, el PLM ha sido capaz de fundir toda la lámina amorfizada por la implantación, sin que se observen claramente dos regiones defectuosas. Esto es a causa de la diferente energía de implantación

Tabla 3.1 Tabla resumen en la que se comparan los espesores de la lámina supersaturada en los que se distingue desorden estructural en la Figura 3.9 con los espesores estimados por ToF-SIMS de concentración de vanadio que superan el límite de Mott en la Figura 3.3 en función de la densidad de energía del PLM para las muestras implantadas con vanadio con la dosis de 10^{16} cm^{-2} , energía de 32 keV.

	PLM (Jcm^{-2})			
	0.6	0.8	1	1.2
Espesor TEM (nm)	55 – 60	65 – 70	70 – 75	75 – 80
Espesor ToF-SIMS (nm)	72	91	96	97

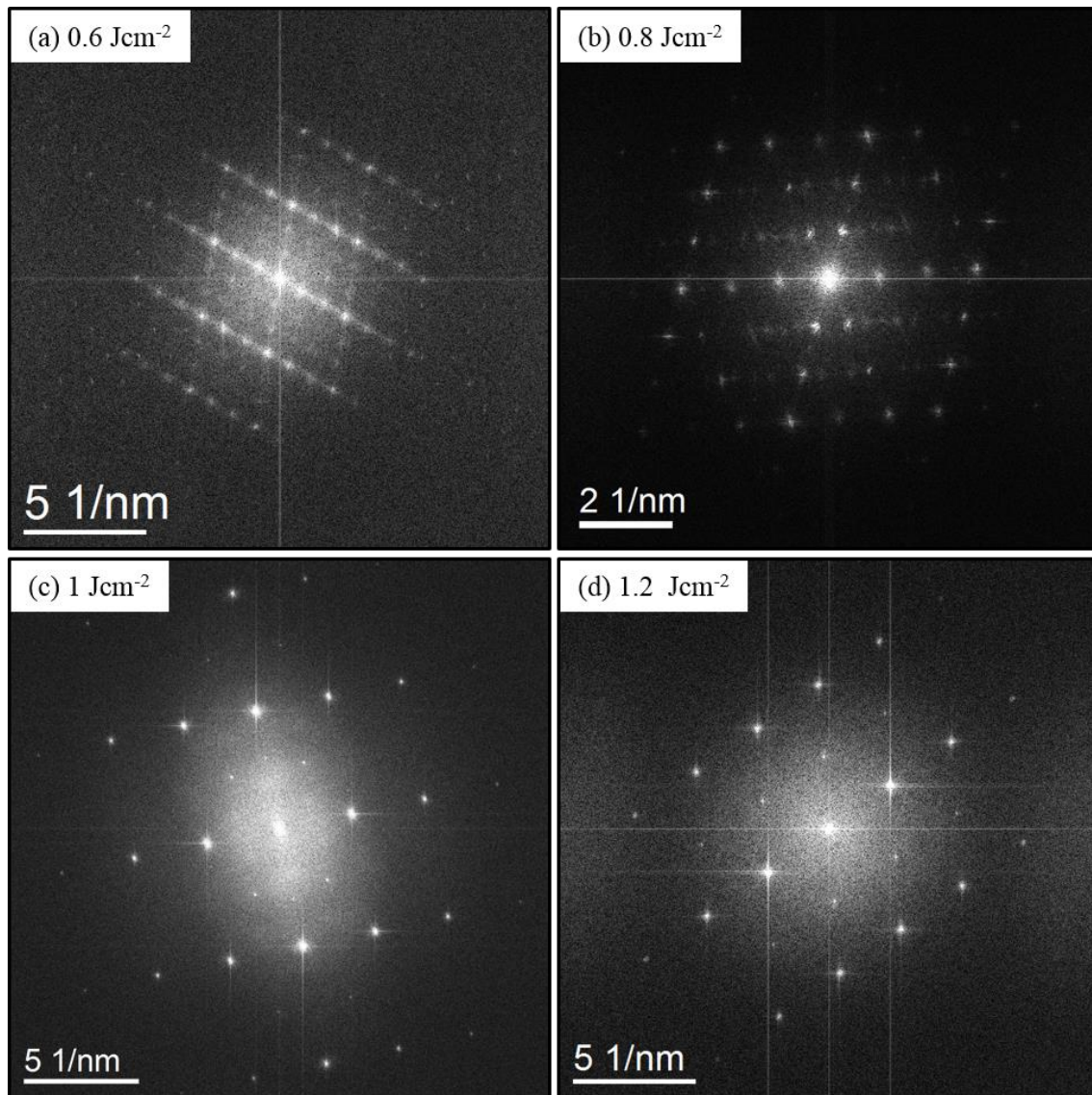


Figura 3.10 Patrones de difracción de electrones de las láminas de Si supersaturado con V implantadas con la mayor dosis de 10^{16} cm⁻² energía de 32 keV y posteriormente procesadas mediante PLM a 0.6 (a), 0.8 (b), 1 (c) y 1.2 (d) Jcm⁻² de densidad de energía.

La Figura 3.10 presenta los patrones de difracción de electrones obtenidos a partir de las imágenes de la Figura 3.9. Para la muestra procesada con la menor densidad de energía, Figura 3.10 (a), se observa un patrón de difracción compuesto por puntos luminosos asociados a la estructura cristalina del silicio. Además, aparecen multitud de puntos luminosos fuera de las direcciones preferentes. Estas características indican que esta muestra presenta una estructura policristalina y altamente defectuosa. La muestra procesada con 0.8 Jcm⁻² presenta un patrón similar a la anterior, aunque la densidad de puntos luminosos en las direcciones preferentes comienza a disminuir, indicando una menor densidad de defectos. Por último, las muestras procesadas a 1 (c) y

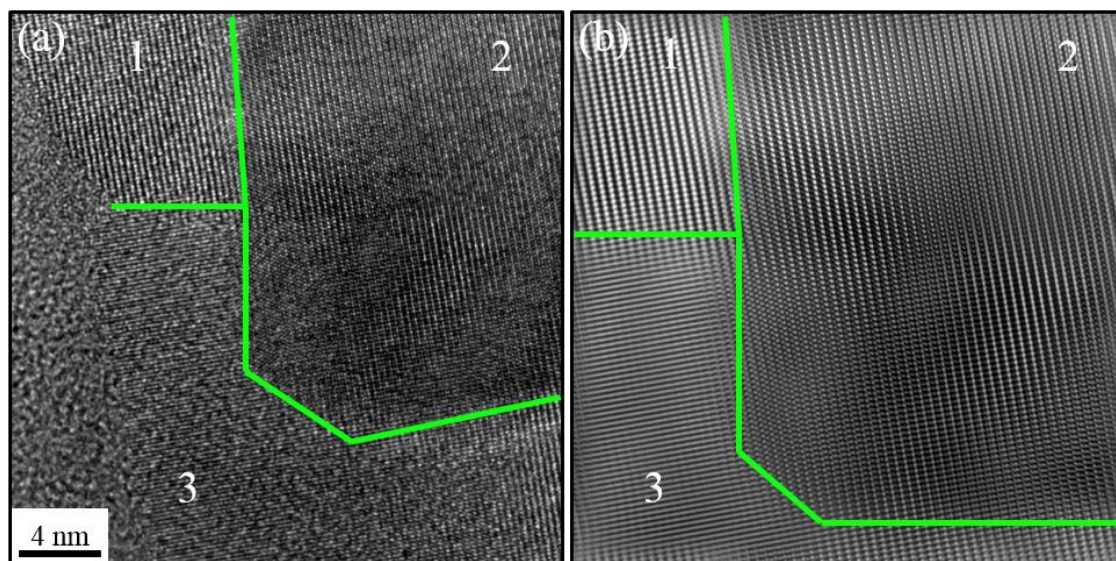


Figura 3.11 (a) Imagen TEM de alta resolución de una muestra de Si supersaturado con V implantado con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y posteriormente procesada con 1 Jcm^{-2} de PLM. Las líneas verdes separan los diferentes policristales observados. (b) Tratamiento mediante la transformada de Fourier de la imagen TEM de alta resolución que permite eliminar parte del ruido de la imagen para observar más claramente las diferentes orientaciones de los policristales.

1.2 (d) Jcm^{-2} presentan una clara disminución de puntos de difracción fuera de las direcciones preferentes, indicando una recuperación cristalina más importante, aun con un carácter ligeramente policristalino.

Tras un análisis exhaustivo de las imágenes TEM de alta resolución se identificaron diversas regiones policristalinas en las muestras implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y diferentes densidades de energía de PLM. Por ejemplo, en la Figura 3.11 (a) se presenta una de estas regiones policristalinas para la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesada a 1 Jcm^{-2} de PLM. Cada región ha sido identificada con un número. Las líneas verdes sirven como guías para identificar las fronteras de grano. La Figura 3.11 (b) presenta el resultado del tratamiento de la imagen TEM original tras aplicar el mismo procedimiento de análisis de Fourier explicado en la Figura 3.5 y Figura 3.6. Este proceso nos permite apreciar más claramente los diferentes granos cristalinos así como sus diferentes direcciones cristalográficas.

A pesar de la presencia de policristalinidad en estas muestras, todas ellas presentan muestran un alto grado de cristalinidad, sobre todo teniendo en cuenta la alta concentración de átomos de vanadio que están siendo alojados en la red del silicio.

En los posteriores capítulos de propiedades optoelectrónicas analizaremos la influencia que los diferentes grados de cristalinidad analizados en este apartado puedan tener en dichas propiedades.

3.4 RETRODISPERSIÓN DE IONES DE RUTHERFORD

La técnica de RBS permitirá obtener información de la posición, intersticial o sustitucional, que ocupan los átomos de vanadio en la red del silicio. También se extraerá información de la calidad cristalina de las láminas de silicio supersaturado con vanadio.

La Figura 3.12 presenta los espectros RBS en configuración *channeling* para un sustrato de referencia de silicio y para 3 muestras de silicio supersaturado con vanadio. Estas muestras fueron implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas con tres diferentes densidades de energía del pulso láser: 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} .

Los espectros correspondientes a la señal del silicio presentan una cola que se extiende hacia bajas energías, correspondiente a la penetración de iones retrodispersados en el sustrato de silicio. Como podemos apreciar, esta señal es mucho más baja para el sustrato virgen de silicio, debido a su mayor calidad cristalina frente a las muestras procesadas. Las muestras con vanadio presentan un nivel de señal en la región de las colas prácticamente idéntico.

Resulta interesante comparar el nivel de la señal del pico asociado a superficie para las tres muestras de silicio supersaturado. Observamos un pico de señal mucho más intenso que en el caso del Si de referencia. La intensidad del pico disminuye a medida que se aumenta la densidad de energía del proceso PLM. En general, la intensidad del pico de superficie está asociada al desorden producido en las primeras capas atómicas de la superficie del material. En el caso del silicio virgen, este pico aparece con una intensidad mucho menor y está asociado a los iones incidentes que no penetran directamente en el canal, sino que impactan con los primeros planos atómicos de la muestra. En el caso de las muestras procesadas con vanadio, estos picos están asociados a la defectuosa cristalinidad de la lámina de silicio supersaturado con vanadio, que produce un incremento de los iones retrodispersados. En concreto, la correlación entre

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

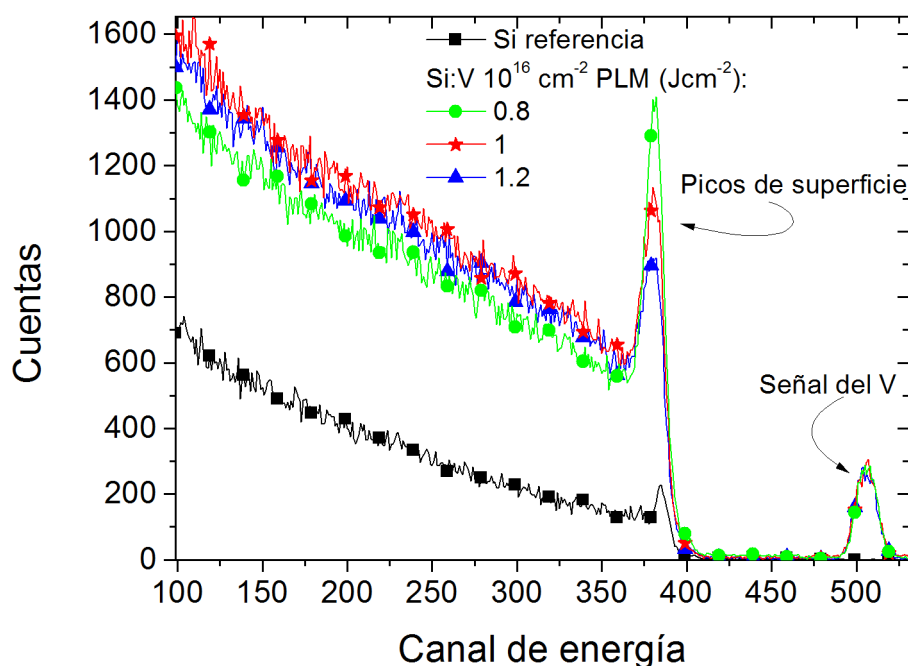


Figura 3.12 Espectro RBS en configuración *channeling* de las muestras de Si supersaturado con V implantadas con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas posteriormente mediante PLM con tres densidades de energía diferentes: 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} . Asimismo se presenta la señal de un sustrato de Si de referencia. Es posible identificar la señal del vanadio así como la fuerte señal del silicio con sus picos de superficie.

la intensidad del pico de superficie y la densidad de energía del pulso láser está en total acuerdo con los resultados obtenidos mediante las imágenes de microscopía electrónica.

Tal y como se observó en la Figura 3.9 y Figura 3.10, la calidad cristalina de las láminas aumenta al aumentar la densidad de energía del pulso láser y esto a su vez produce una reducción de la intensidad del pico de superficie. En concreto, en las muestras procesadas con las mayores densidades de energía de PLM de 1 y 1.2 Jcm^{-2} , observamos en las imágenes TEM y ED una reducción de los defectos, por lo que el pico de superficie está más relacionado en estas muestras al efecto de policristalinidad. La presencia de policristales en estas muestras produce un proceso de descanalización debido a la diferente orientación de cada cristal. El hecho de que en estas dos muestras el pico sea menor para la procesada a 1.2 Jcm^{-2} sugiere que esta muestra presenta un menor grado de policristalinidad o granos policristalinos de mayores dimensiones.

En relación con espectro correspondiente a la señal de vanadio, no se observan diferencias entre la intensidad ni la anchura de las tres muestras. Esta característica sugiere que no existen diferencias en los perfiles en profundidad de la distribución de vanadio. Sin embargo, del análisis de ToF-SIMS realizado en la Figura 3.2 sabemos que

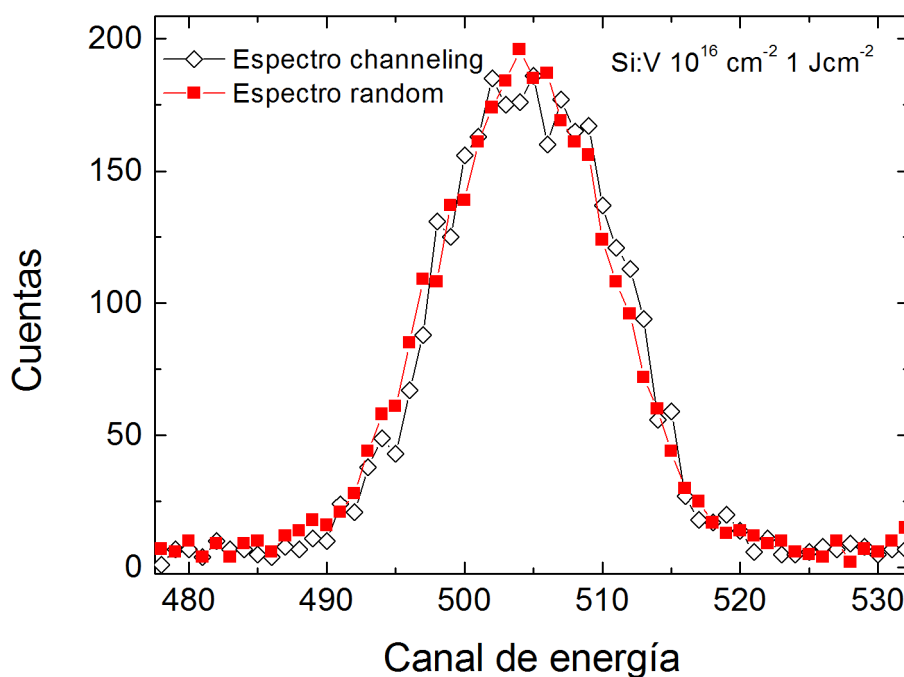


Figura 3.13 Comparativa de los espectros de RBS en modo *channeling* y modo *random* para la muestra implantada con vanadio con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} energía de 32 keV y densidad de energía del pulso láser de 1 Jcm^{-2} .

existen ligeras diferencias en los perfiles de concentración en profundidad. Por tanto, estas ligeras diferencias entran dentro los límites de detección de la técnica de RBS.

La Figura 3.13 presenta una comparación del espectro correspondiente a la señal del vanadio para la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM a 1 Jcm^{-2} en las configuraciones de *channeling* y *random*. No se aprecia ninguna diferencia significativa ni en la intensidad ni en la anchura de ambos espectros. Esta comparativa se ha realizado también para las muestras implantadas con la misma dosis pero con PLM a 0.8 y 1.2 Jcm^{-2} , obteniéndose los mismos resultados. El hecho de que no existan diferencias entre los espectros en configuración *random* y *channeling* indicaría que los átomos de vanadio se encuentran ocupando preferentemente posiciones intersticiales en la red del silicio, tal y como se explicó en el apartado 2.3.1. Sin embargo, una condición necesaria para poder extraer esta conclusión de manera indiscutible es que las muestras sean perfectamente cristalinas y crecidas en una única orientación principal. Tal y como se apreció en la Figura 3.10 y Figura 3.11, estas muestras no cumplen dicha condición, pues exhibieron un claro carácter policristalino. Por tanto, no será posible extraer la posición de los átomos de vanadio del análisis de los espectros *channeling* y *random* para estas muestras. Afortunadamente, durante los experimentos de RBS fue posible

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

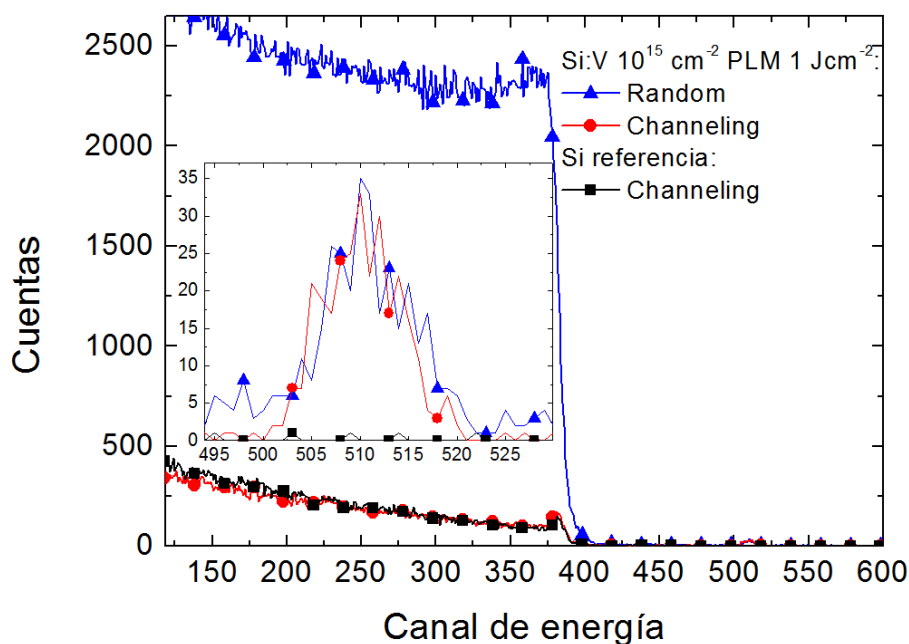


Figura 3.14 Espectro RBS en configuración *channeling* y *random* para la muestra de Si supersaturado con V implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} energía de 32 keV y PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presenta el espectro RBS en configuración *channeling* para un sustrato de Si de referencia. La gráfica enmarcada presenta una ampliación del espectro para la señal correspondiente al vanadio.

medir también una muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} . Esta muestra presenta una excelente calidad cristalina (Figura 3.8 (c)) y lo que es más importante, no se identificaron orientaciones de crecimiento diferentes de la orientación principal.

La Figura 3.14 presenta la señal RBS tanto en configuración *channeling* como en configuración *random* de la muestra de silicio implantada con vanadio con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presenta la señal *channeling* de un sustrato de silicio de referencia. La gráfica enmarcada presenta una ampliación del espectro para la señal correspondiente al vanadio. En primer lugar, se observa que el espectro *channeling* correspondiente a la señal del silicio (señal para canales menores al 400) presenta aproximadamente el mismo nivel de señal tanto para la muestra de silicio supersaturado con vanadio como para el sustrato de silicio virgen. Este resultado confirma la excelente calidad cristalina de esta muestra.

En relación con la comparativa del espectro *channeling* y *random* para la región de energía del vanadio (gráfica enmarcada), se observa que ambas señales presentan aproximadamente el mismo nivel de señal así como la misma anchura. Este resultado

indica que los átomos de vanadio se sitúan principalmente en posiciones intersticiales en la red del silicio. Este resultado coincide con el observado en muestras de silicio supersaturado con titanio, en donde se observó mediante la técnica de RBS que el titanio ocupaba posiciones mayoritariamente intersticiales en la red del silicio.³⁸ Nótese el bajo número de cuentas obtenido por el detector, lo que nos da una idea de la dificultad de la medida, así como de la imposibilidad de medir la señal del vanadio para las muestras implantadas con dosis de 10^{14} y 10^{13} cm⁻².

3.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se han analizado las propiedades estructurales de las láminas de Si supersaturado con vanadio.

Se han obtenido concentraciones de vanadio claramente superiores al límite teórico para formar un material de BI en las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm⁻² y procesadas con una densidad de energía de PLM de 1 Jcm⁻².

Para las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} , 10^{14} y 10^{15} cm⁻² y procesadas con una densidad de energía de PLM de 1 Jcm⁻² la recuperación cristalina es total.

Para las muestras implantadas con la mayor dosis de vanadio (10^{16} cm⁻²) e independientemente de la densidad de energía de PLM se ha observado que la recuperación de estructura cristalina no es total, identificándose regiones policristalinas y defectos extensos.

Se ha observado que a mayor densidad de energía del PLM la recuperación de la estructura cristalina es mayor para las muestras implantadas con la dosis de 10^{16} cm⁻².

Se ha determinado que la posición mayoritaria de los átomos de vanadio en la red cristalina del silicio es la intersticial.

Se ha observado una alta densidad de defectos extensos en la muestra de Si implantada con Si con la dosis de 10^{16} cm⁻² y procesado por láser de 1 Jcm⁻². En concreto ha sido posible identificar la naturaleza de estos defectos como faltas de apilamiento extrínsecas.

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

*Über Halbleiter soll man nicht arbeiten, das ist eine Schweinerei; wer weiss, ob es
überhaupt Halbleiter gibt!**

W. Pauli, 1931

**One shouldn't work on semiconductors, that is a filthy mess; who knows
whether any semiconductors exist!*

4.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo presenta las propiedades de transporte eléctrico de las muestras de silicio supersaturado con metales de transición.

Se iniciará el capítulo presentando los antecedentes a esta tesis y que surgieron del estudio del silicio supersaturado con titanio. Estos trabajos previos dieron lugar al desarrollo de un modelo de transporte eléctrico que simulaba las propiedades de transporte de la bicapa formada por el material de BI / sustrato de Si y que será expuesto en este apartado.

A continuación se mostrarán los resultados del transporte eléctrico en láminas de Si supersaturado con la nueva combinación de metales de transición, el vanadio, el cromo y el zirconio, destacando las diferentes propiedades en función del metal utilizado.

Con el fin de estudiar el papel de los defectos estructurales en las propiedades de transporte eléctrico se analizarán las características eléctricas de muestras de Si implantadas con Si y que presentaban una alta densidad de defectos estructurales.

Se estudiará a continuación el efecto que las diferentes densidades de energía del PLM tienen en las propiedades de transporte eléctrico de las bicapas de material de BI / sustrato de Si. El análisis de estos resultados dará lugar a una reinterpretación de la naturaleza física del modelo de bicapa expuesto en los antecedentes.

Se estudiará la posible aplicación de la regla de Meyer y Neldel en todas las muestras de Si supersaturado con los diferentes metales de transición.

A continuación se realizará un profundo estudio de la transición aislante – metal en función de la dosis de implantación en el sistema de Si:V.

Por último se aprovechará la ventaja del método de medida de van der Pauw para estudiar la posible homogeneidad de la interfaz material de BI / sustrato de Si.

4.2 ANTECEDENTES

Es importante iniciar este capítulo describiendo los antecedentes del estudio de las propiedades de transporte en los materiales de BI basados en impurezas profundas. Previamente a describir los antecedentes se aclarará cual es la estructura final de muestra estándar obtenida tras el proceso de fabricación y utilizada para las medidas eléctricas y fotoconductoras.

La Figura 4.1 presenta la estructura final de muestra obtenida tras todo el proceso de fabricación. Como vemos, presenta una forma cuadrada con unas dimensiones de 1 cm de lado y 300 μm de espesor y está compuesta por una bicapa de materiales con diferentes propiedades. Las dimensiones no están a escala. Tras el proceso de implantación y posterior recocido láser, obtendremos una lámina con un espesor del orden de entre 20 y 150 nm (dependiendo de los parámetros de fabricación) de silicio supersaturado con el metal de transición correspondiente y un sustrato de silicio de aproximadamente 300 μm . Esta estructura será contactada por la cara de la implantación, mediante contactos metálicos triangulares situados en las cuatro esquinas.

Los primeros estudios se realizaron sobre el sistema de silicio supersaturado con titanio. Se analizaron extensamente las propiedades de transporte (conductancia de hoja, movilidad y concentración de portadores) en función de la temperatura y se hicieron importantes descubrimientos que apoyaron la hipótesis de la formación de un material de banda intermedia en la lámina supersaturada.^{26, 75}

La principal característica de las observaciones realizadas en estos trabajos previos fue la identificación de un transporte en paralelo a través de dos materiales diferentes: la lámina contactada eléctricamente de material de BI y el sustrato de silicio subyacente. Para temperaturas inferiores a una temperatura crítica, la estructura de bicapa sufría un proceso de desacoplo eléctrico que aislaba el material de BI del sustrato de silicio. Este proceso de desacoplo permitía medir inequívocamente las propiedades de transporte eléctrico del material de BI a muy bajas temperaturas. En concreto, el transporte medido presentaba unas características semimetálicas, con una concentración de portadores del orden de $\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ e independiente de la temperatura y una movilidad muy baja de $\sim 0.5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ con una ligera activación térmica. En la mayoría de los casos además, se constataba un cambio de signo en los portadores mayoritarios a muy bajas temperaturas, que pasaban de ser electrones como en el caso del sustrato, a

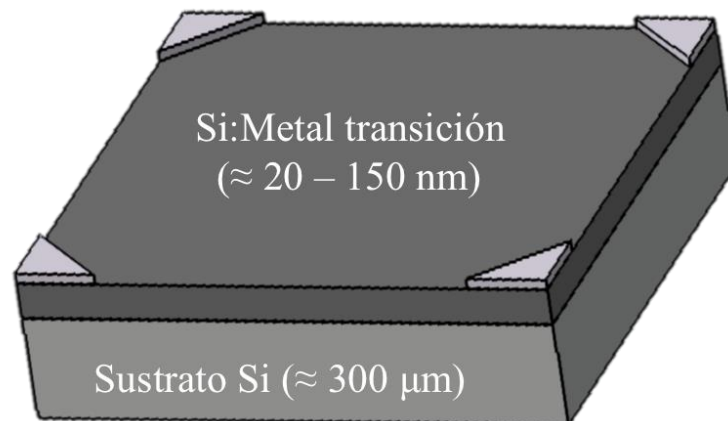


Figura 4.1 Esquema de muestra final obtenida. Las dimensiones no están a escala.

ser huecos. Estas propiedades se asociaron a las características del transporte eléctrico en la propia BI, concretamente:

- Movilidad reducida: Tal y como debería ocurrir en una banda estrecha, donde la limitada curvatura de la banda definiría un alto valor de la masa efectiva y por tanto una baja movilidad.
- Comportamiento semimetálico: Al igual que ocurre en un semiconductor degenerado, cuando el nivel de Fermi se sitúa en alguna de las bandas, el transporte pasa a ser poco dependiente de la temperatura.
- Activación ~100 %: En el capítulo 2 se definió el concepto de activación como el cociente entre la concentración de hoja y la dosis de implantación. Recordemos que definimos la concentración de hoja como la integral de la concentración volumétrica. Al definirla de esta forma es posible asociarla a la dosis de implantación, pues en el caso de que cada ion implantado diera lugar a un portador de carga tendríamos que la concentración de hoja es igual a la dosis. Pues bien, en las investigaciones de las láminas de silicio con titanio se observó que la activación era prácticamente del 100 %, con valores de concentración de hoja a bajas temperaturas muy próximos a los de la dosis total implantada. Este resultado sugirió directamente la conclusión de que cada átomo de Ti aportaba a la BI un portador de carga.

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

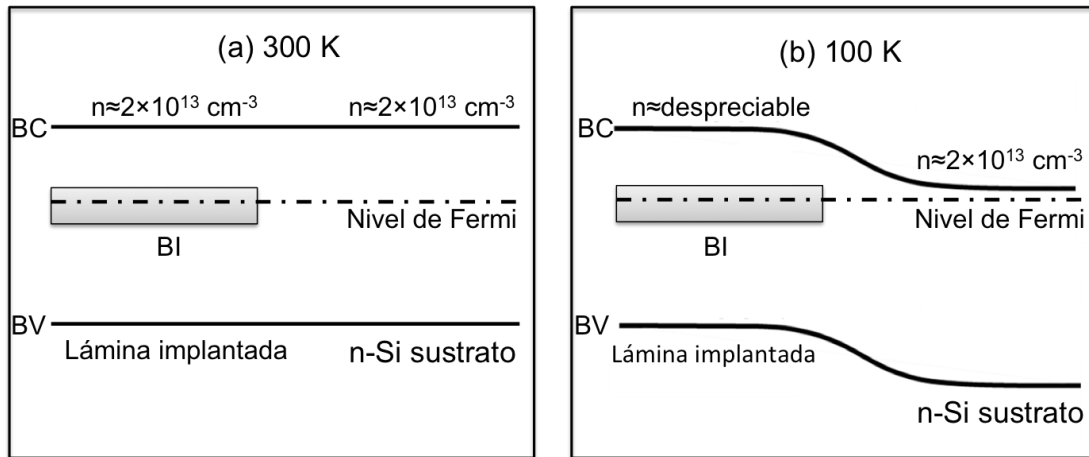


Figura 4.2 Esquema de la estructura de bandas de la bicapa propuesto por el modelo eléctrico (a) Temperatura en régimen de acoplo (300 K) (b) Temperatura en régimen de desacoplo (100 K).

Estos trabajos previos dieron lugar al desarrollo de un modelo eléctrico de bicapa que era capaz de reproducir los resultados experimentales de transporte con un gran grado de precisión. Este modelo describía el régimen de transporte tanto en la región de acoplo eléctrico de la bicapa, donde la conducción se producía en paralelo a través de ambas láminas, como el transporte a muy bajas temperaturas, cuando la conducción se realizaba únicamente a través del material de BI. Además, fue posible reproducir el efecto de desacoplo eléctrico. Este modelo se basaba en una serie de hipótesis que fueron posteriormente confirmadas por los resultados experimentales. A continuación se describirán dichas hipótesis haciendo uso del esquema de la Figura 4.2.

1. Posición del nivel de Fermi: Tal y como predice la teoría de materiales de BI,⁷⁶ el nivel de Fermi (E_F) quedará fijo en la propia BI, debido a su alta densidad de estados, que está directamente relacionada con la alta concentración de impurezas introducidas. Es decir, la BI será una banda semimetálica. Como vemos en la Figura 4.2, el E_F está situado en la BI y cruza toda la estructura de bicapa. En el trabajo⁷⁵ se concluyó que la BI estaba situada a 0.38 eV por debajo de la BC.
2. Concentraciones de electrones en las BC: En el sustrato de silicio, la concentración de electrones de su BC vendrá dada por la activación y concentración de su dopante, en este caso fósforo con una concentración de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. En el material de BI, la concentración de electrones de su BC vendrá dada por la activación térmica desde la BI a la BC, es decir, que vendrá

definida por la estadística de Maxwell Boltzmann para la distancia energética $BC - BI (E_F)$. La concentración de electrones producida por el fósforo queda compensada con la carga de la BI.

3. Concentraciones de huecos en las BV: Las concentraciones de huecos de las BV serán despreciables para ambos materiales. En el sustrato porque él mismo es tipo n y en el material de BI porque supondremos que la BI se encuentra más cerca de la BC que de la BV.
4. Naturaleza del bloqueo: Este es el punto clave del modelo previo a esta tesis. Apoyándonos en la Figura 4.2 (a), a temperatura ambiente la energía térmica será suficiente como para promover portadores desde la BI a la BC de la capa implantada, dando una concentración de electrones en ésta última de $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. En el sustrato de silicio tipo n tendremos la concentración de electrones extrínseca del dopante introducido (en este caso concreto, fósforo en una concentración de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). En esta situación el flujo de corriente sería posible en ambas direcciones, es decir, material de BI \rightarrow sustrato de silicio o desde el sustrato de silicio \rightarrow material de BI, ambos transportes a través de las BC. Por lo tanto la bicapa se encontrará en un estado de acoplo eléctrico. Por el contrario, a 100 K como apreciamos en la Figura 4.2 (b), la estadística de Maxwell-Boltzmann dará lugar a una concentración de electrones despreciable en la BC de la lámina implantada. El sustrato de Si seguirá manteniendo su concentración extrínseca de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ a 100 K. Con esta situación, el flujo de electrones en la dirección material de BI \rightarrow sustrato de silicio no será posible porque no habrán electrones en la BC del material de BI. Por otro lado, como el sustrato es tipo n, la conducción eléctrica por la banda de valencia tampoco será factible. Por lo tanto, el material de BI quedaría completamente aislado del sustrato de silicio. Es importante remarcar en este punto que la propia BI se encuentra aislada del sustrato de silicio, ya que no existe continuidad en la estructura de bandas y por tanto los portadores de la BI no pueden participar en el transporte de carga con el sustrato. Por tanto, la clave del proceso de desacoplo radicaba en la distancia energética $BC - BI$. Cuanto más profunda en el gap del silicio se situase la BI, a mayor temperatura se quedaría sin electrones la BC de material de BI y por tanto se produciría el desacoplo eléctrico. Esta hipótesis dio pie a poder calcular la posición energética de la BI mediante el modelado del proceso de desacoplo eléctrico.

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

El modelo de transporte eléctrico de la bicapa calcula su conductancia de hoja con la siguiente expresión:⁷⁵

$$G_{\text{sheet}} = \frac{(G_{\text{BI}} + G_{\text{sub}}F)^2}{G_{\text{BI}} + G_{\text{sub}}F^2} \quad (4.1)$$

Donde G_{BI} y G_{sub} son respectivamente las conductancias de hoja de la lámina de material de banda intermedia y del sustrato de silicio. F es la denominada función de desacoplo que modelará el proceso de aislamiento eléctrico entre el material de BI y el sustrato de Si. Esta función de desacoplo toma la forma:

$$F = \frac{G_t}{\left(G_t + \frac{G_{\text{sub}}}{\alpha}\right)} \quad (4.2)$$

En donde α es un factor que relaciona la resistencia de hoja de la lámina y la resistencia eléctrica entre dos contactos contiguos⁷⁷ y que depende de la relación geométrica entre el tamaño de los contactos y el tamaño de la muestra. α tomará un valor de 2 para los parámetros de las muestras utilizadas en esta tesis. G_t se define como la conductancia transversal en la interfaz entre el material de banda intermedia y el sustrato de silicio. Esta función es el núcleo del proceso de aislamiento eléctrico y recoge la hipótesis física del desacoplo producido por la desactivación térmica de portadores $\text{BI} \rightarrow \text{BC}$. Se define de la siguiente manera:

$$G_t = G_0^{-\Delta E/kT} \quad (4.3)$$

En donde ΔE se interpretó como la distancia energética $\text{BI} - \text{BC}$, k es la constante de Boltzmann y G_0 es el factor preexponencial independiente de la temperatura. Como vemos, en su definición subyace el comportamiento de ley exponencial de activación dependiente de la temperatura y de la distancia energética $\text{BI} - \text{BC}$ y consecuentemente se ajusta al comportamiento típico de la ecuación de Arrhenius.

En la ecuación (4.2), cuando $G_t \ll G_{\text{sub}}$ la función de desacoplo tiende a 0 y por tanto la ecuación (4.1) tiende a $G_{\text{sheet}} = G_{\text{BI}}$ (bicapa totalmente desacoplada). Por el contrario, si la $G_t \gg G_{\text{sub}}$ entonces la función de desacoplo tiende a 1 y la ecuación (4.1) toma la forma $G_{\text{sheet}} = G_{\text{BI}} + G_{\text{sub}}$ (bicapa totalmente acoplada).

4.3 Si SUPERSATURADO CON V, Cr y Zr

La movilidad efectiva o aparente de la bicapa también se puede obtener como función de las movilidades y conductancias de ambas láminas, siendo la expresión final:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_{\text{BI}}G_{\text{BI}} + \mu_{\text{sub}}G_{\text{sub}}F^2}{G_{\text{BI}} + G_{\text{sub}}F^2} \quad (4.4)$$

donde μ_{BI} y μ_{sub} representan respectivamente la movilidad de los portadores mayoritarios en la banda intermedia y en la BC del sustrato. Las conductancias y el factor F tienen los mismos significados que en la ecuación (4.1).

Por último, la concentración de hoja de la bicapa quedaba modelada como:

$$n_{\text{eff}} = \frac{G_{\text{sheet}}}{q\mu_{\text{eff}}} = \frac{1}{q} \frac{(G_{\text{BI}} + G_{\text{sub}}F)^2}{\mu_{\text{BI}}G_{\text{BI}} + \mu_{\text{sub}}G_{\text{sub}}F^2} \quad (4.5)$$

Y representará una concentración de hoja efectiva o aparente para el caso en que $F=1$ que vendrá dada por los valores de conductancias de hoja y movilidades de cada capa por separado. Cuando la bicapa se encuentre desacoplada a muy bajas temperaturas, mediremos únicamente la concentración de hoja del material de BI.

4.3 Si SUPERSATURADO CON V, Cr y Zr

En este apartado estudiaremos las láminas de Si supersaturado con vanadio (Si:V), con cromo (Si:Cr) y con zirconio (Si:Zr). Se seleccionarán las muestras de Si implantado con el correspondiente metal de transición con las mayores dosis de 10^{16} cm^{-2} para el caso del Si:V y Si:Cr y de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ en el caso del Si:Zr. Todas las muestras con un proceso posterior de PLM a 1 Jcm^{-2} . Se ha seleccionado este proceso de fabricación porque, tal y como se mostró en el capítulo de caracterización estructural, se obtuvieron láminas de Si con concentraciones de vanadio ampliamente superiores al límite de Mott y con los mayores espesores, además de con una buena calidad cristalina. Es importante remarcar que durante esta tesis no fue posible caracterizar estructuralmente las láminas de Si:Cr ni de Si:Zr. Dado que los procesos de implantación se calcularon para obtener aproximadamente los mismos perfiles de concentración en profundidad, haremos la suposición de que tanto el Si:Cr como el Si:Zr presentarán concentraciones superiores al límite de Mott con espesores y calidades cristalinas similares a las obtenidas en el caso del Si:V. Esta suposición será

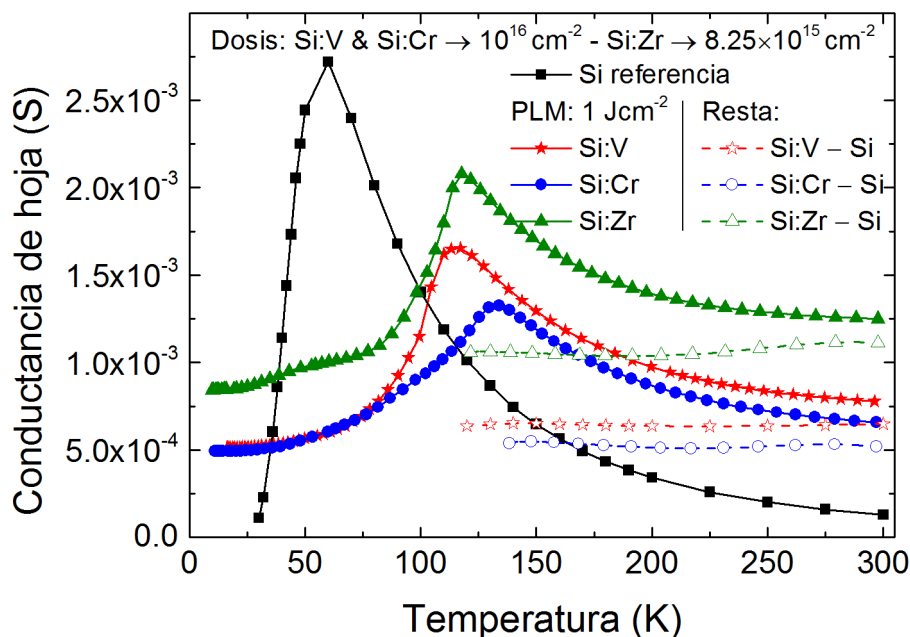


Figura 4.3 Conductancias de hoja en función de la temperatura para las muestras de Si:V y Si:Cr implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y la muestra de Si:Zr implantada con la dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Todas las muestras fueron posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados para un sustrato de Si de referencia.

posteriormente corroborada con los resultados experimentales de las propiedades de transporte.

La Figura 4.3 presenta los resultados de conductancias de hoja en función de la temperatura para las muestras de Si implantadas con V, Cr o Zr con la dosis de 10^{16} cm^{-2} para el V y el Cr y de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ para el Zr, todas con recocido posterior de PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados de un sustrato de Si virgen a modo de referencia. Por último, las líneas discontinuas muestran los valores obtenidos de la resta de los valores de las muestras de silicio con metal de transición menos los valores del sustrato de silicio virgen.

El sustrato de silicio virgen presenta el comportamiento típico esperado. En el rango de temperaturas de $12 - 60 \text{ K}$, la conductancia de hoja experimenta un brusco aumento cuyo origen reside en la ionización de su dopante (fósforo $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). A continuación, en el rango de $60 - 300 \text{ K}$ el silicio se encuentra en el régimen de conducción extrínseco, es decir, todos los dopantes han sido ionizados y por tanto su concentración es constante con la temperatura. Sin embargo, su movilidad disminuye a medida que la temperatura aumenta en este rango de temperaturas, ya que la dispersión

por fonones se ve aumentada. Esto explica la disminución de conductancia de hoja a medida que la temperatura aumenta en este rango.⁷⁸

Las bicapas formadas por las láminas supersaturadas con los diferentes metales de transición presentan un comportamiento diferente. Analicemos la Figura 4.3 desde temperatura ambiente hasta la menor temperatura tomada. En el rango desde 300 K y hasta una temperatura próxima a 125 K, el transporte a través de las bicapas muestra valores de conductancia de hoja superiores a los del sustrato de silicio virgen pero siguiendo la misma tendencia. A partir de esta temperatura, las conductancias de hoja comienzan a decrecer, llegando a cruzar a la conductancia de hoja del silicio virgen. Después de este proceso, los valores se estabilizan en torno a 0.5 mS para las muestras de Si:V y de Si:Cr y de 0.8 mS para la muestra de Si:Zr, presentando una tendencia prácticamente independiente de la temperatura, sin mostrar ningún efecto brusco de desionización.

Este comportamiento es similar al que exhibían las bicapas de material de BI formado mediante láminas de silicio supersaturado con titanio. De hecho, estas nuevas láminas de Si:V, Si:Cr y Si:Zr presentarían concentraciones de los metales de transición superiores al límite teórico para formar la BI. Además, ausencia a bajas temperaturas de una brusca caída de los valores de conductancia de hoja para estas muestras sugiere que no se produce un efecto de desionización, y que por tanto el transporte es de tipo metálico. Estas observaciones apoyan la hipótesis de que en estas bicapas se han formado nuevos materiales de BI, ya que una BI semillena daría lugar a un transporte tipo metálico (concentración de portadores constante con la temperatura y una ligera dependencia de la movilidad con la temperatura). Posteriormente analizaremos el comportamiento de la movilidad y la concentración de hoja para confirmar esta hipótesis.

Continuaremos con el análisis de la Figura 4.3 aceptando la hipótesis de que se han formado materiales de BI en las láminas de Si supersaturado con el metal de transición correspondiente. Las conductancias de hoja totales de las bicapas en paralelo deberían venir dadas por la suma de cada una de las ramas de conducción, $G_T = G_{BI} + G_{Si}$, en donde G_T representa la conductancia de hoja total de la bicapa, G_{BI} representa la conductancia de hoja del material de BI y G_{Si} la del sustrato de silicio. Para temperaturas superiores a ~ 125 K la conductancia de la bicapa es superior a la del

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

silicio de referencia, tal y correspondería a un comportamiento en paralelo de dos láminas conductoras.

Cuando la temperatura disminuye por debajo de los ~ 125 K, la conductancia de hoja de la bicapa cruza la del silicio de referencia presentando valores inferiores. Este comportamiento contradice al de transporte en paralelo a través de dos láminas conductoras, ya que la conductancia total de la bicapa no puede ser menor que la de una de las ramas de conducción. Por tanto, la bicapa está sufriendo un efecto de desacople eléctrico en el que el material de BI se aísla del sustrato de silicio. Recordemos de la Figura 4.1 que se realizan las medidas contactando el material de BI y que por tanto, en caso de que éste se aisle del sustrato, mediríamos únicamente las propiedades de esta lámina. Para muy bajas temperaturas, el sustrato de silicio sufre el proceso de desionización de su dopante, lo que produce una brusca caída en los valores de su conductancia de hoja. Este proceso no altera la conducción de la lámina de material de BI, confirmando que la misma ya se encuentra completamente aislada del sustrato de silicio. Este hecho nos permite determinar los parámetros eléctricos del material de BI, es decir, su concentración de portadores y su movilidad.

En la Figura 4.3, las líneas discontinuas representan los valores obtenidos de las restas de las conductancias de hoja totales de cada una de las bicapas menos el sustrato de silicio: $G_{BI} = G_T - G_{Si}$. Estas restas se han realizado en las regiones de temperaturas en las que las bicapas se encuentran acopladas y el transporte se realiza en paralelo. Por lo tanto, esta magnitud representaría la conductancia de hoja de los diferentes materiales de BI. Observamos que presentan una ligera dependencia con la temperatura y que su valor tiende al medido para bajas temperaturas, cuando hemos considerado las bicapas desacopladas y medimos únicamente el transporte a través de los materiales de BI. Este proceso de resta permite confirmar y visualizar fácilmente el concepto de transporte en paralelo a través de dos materiales con propiedades diferentes: el material de BI y el sustrato de Si.

En la Figura 4.4 se presentan los valores de movilidad Hall obtenidos de las bicapas de Si:V, Si:Cr y Si:Zr así como los del Si virgen de referencia. Es importante destacar en este punto que el signo de las tensiones Hall obtenido es negativo para todas las muestras, indicándonos que los portadores mayoritarios son electrones, tal y como le correspondería al sustrato de Si tipo n. Existe una excepción en el signo del voltaje Hall

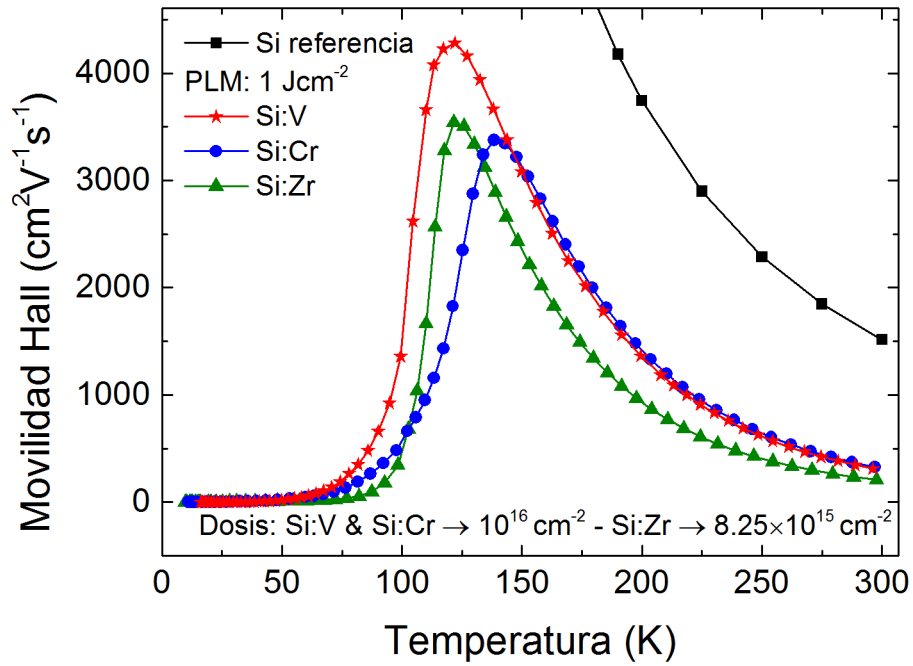


Figura 4.4 Movilidad Hall en función de la temperatura para las muestras de Si:V y Si:Cr implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y la muestra de Si:Zr implantada con la dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Todas las muestras fueron posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados para un sustrato de Si de referencia.

para las muestras de silicio supersaturado con los metales de transición a muy bajas temperaturas que se comentará más adelante.

La curva de movilidad obtenida para el sustrato de silicio de referencia presenta el comportamiento teórico esperado en todo el rango de temperaturas analizado (20 – 300 K). El mecanismo principal que controla la movilidad de los portadores es el de la energía térmica transferida a los átomos de la red cristalina que se traduce en un movimiento de vibración de estos átomos en torno a sus posiciones de equilibrio. Estas vibraciones producen una alteración en el potencial periódico de la red cristalina dando como resultado un aumento de la dispersión de los portadores de carga. Esta dispersión recibe el nombre de dispersión por fonones.⁷⁸ Por tanto, la movilidad tenderá a disminuir su valor a medida que la temperatura aumenta y la dispersión por fonones se hace mayor.

Las muestras de Si:V, Si:Cr y Si:Zr presentan un comportamiento diferente. Desde temperatura ambiente y hasta una temperatura de $\sim 125 \text{ K}$, presentan la misma tendencia de la movilidad que el sustrato de silicio virgen, pero con valores inferiores. Este hecho se justifica si consideramos que en este rango de temperaturas estamos

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

midiendo una estructura en paralelo, en cuyo caso la movilidad medida es una movilidad efectiva dependiente de las movilidades y conductancias de hoja de cada una de las ramas de conducción existentes mediante la siguiente expresión:

$$\mu_T = \frac{\sum_i^n G_i \mu_i}{\sum_i^n G_i} \quad (4.6)$$

Dado que la movilidad del sustrato de Si es muy alta en este rango de temperaturas, es la que domina en la expresión (4.6), dando como resultado que la movilidad efectiva tenga la misma dependencia con la temperatura que la del Si de referencia. De esta expresión deducimos que la movilidad de la muestra de Si supersaturado con Zr presenta menores valores debido a que exhibe la mayor conductancia de hoja (Figura 4.3), mientras que la movilidad de las muestras supersaturadas con V y Cr presenta valores similares porque a su vez presentaban valores parecidos de conductancia de hoja. La expresión (4.6) es en la que se convierte la expresión (4.4) para el caso de bicapa totalmente acoplada ($F = 1$). Sin embargo, para temperaturas inferiores a ~ 125 K se observa una brusca disminución de los valores de la movilidad. A partir de 75 K y hacia la menor temperatura tomada los valores de movilidad son muy bajos y aproximadamente independientes de la temperatura en la escala usada en la Figura 4.4.

La gráfica de la Figura 4.5 presenta los valores de la movilidad Hall para las muestras de Si:V, Si:Cr y Si:Zr. En este caso, representamos los valores de movilidad Hall multiplicados por el signo del voltaje Hall, por lo que movilidades negativas corresponden a electrones como portadores mayoritarios mientras que movilidades positivas corresponden a huecos como portadores mayoritarios. Observamos como las muestras de Si:Cr y Si:Zr presentan un cambio de signo del voltaje Hall para temperaturas inferiores a 17 y 15 K respectivamente, lo cual nos indica que los portadores mayoritarios han pasado a ser huecos para muy bajas temperaturas. Hay que indicar que la muestra de Si:V presentó unos valores de movilidad Hall muy afectados por el ruido eléctrico, con valores bajos que presentaban el cambio de signo del orden de $\sim 0.1 - 0.2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, pero aleatorios.

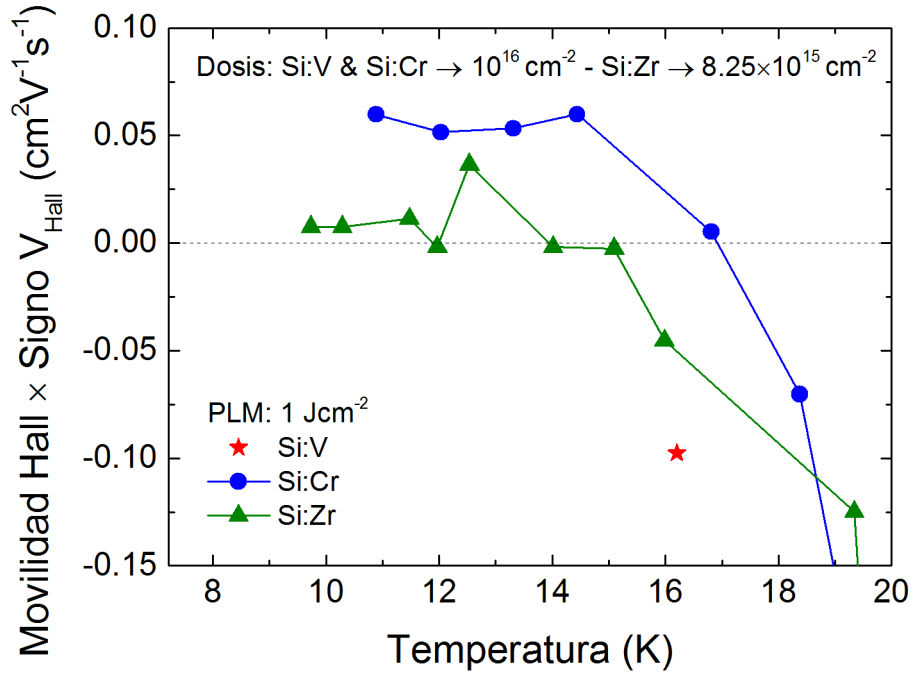


Figura 4.5 Valores de la movilidad Hall multiplicados por el signo que adquiere la tensión Hall para las muestras de Si:V y Si:Cr implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y la muestra de Si:Zr implantada con la dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Todas las muestras fueron posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} .

Si tal y como hemos supuesto hasta ahora, se ha formado un material de BI en las láminas de silicio supersaturadas con el metal de transición correspondiente, podemos concluir que los portadores mayoritarios del material de BI son huecos. De hecho, tal y como se expuso en el apartado anterior, para estas bajas temperaturas y teniendo en cuenta que el nivel de Fermi se encuentra fijo en la BI, no habría portadores en la BC del material de BI y por tanto el transporte se estaría dando en la propia BI con huecos como portadores mayoritarios. Estas observaciones de bajos valores de movilidad así como de cambio de signo de los portadores mayoritarios para bajas temperaturas ratifican los resultados ya obtenidos en el estudio del Si:Ti,⁷⁹ así como todas las hipótesis relacionadas con el tipo de transporte en un material de BI.⁷⁵

En la Figura 4.6 se presentan los resultados de concentración de hoja en función de la temperatura para las muestras de Si:V, Si:Cr y Si:Zr. Además, en la gráfica enmarcada se muestran los mismos datos representados en función de $1000 / T$, lo que permitirá analizar los valores de concentración de hoja a muy bajas temperaturas.

Vemos como en el rango de temperaturas de 300 K hasta $\sim 125 \text{ K}$ los valores de concentración de hoja presentan todos la misma tendencia decreciente. En este rango de

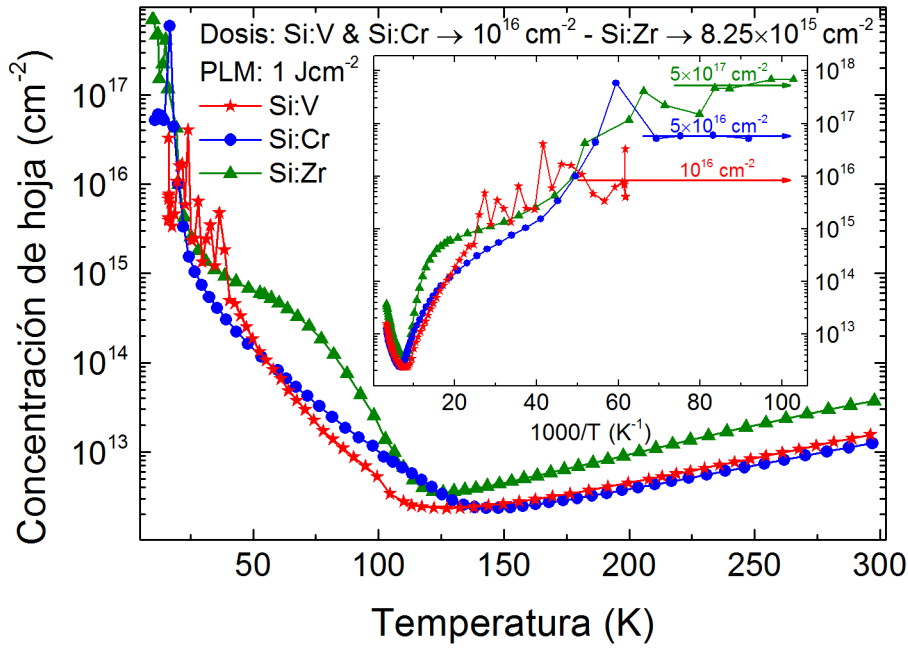


Figura 4.6 Concentración de hoja en función de la temperatura para las muestras de Si:V y Si:Cr implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y la muestra de Si:Zr implantada con la dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Todas las muestras fueron posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} . La gráfica enmarcada presenta los mismos datos pero en función de $1000/T$, para poder analizar los valores de concentración de hoja a muy bajas temperaturas.

temperaturas nos encontramos en la región de acoplo de la bicapa y por tanto la concentración de hoja observada es una concentración de hoja aparente o efectiva que viene dada por las movilidades y conductancias de hoja de cada material por separado, tal y como describe la ecuación (4.5). Sin embargo, para temperaturas menores a $\sim 125 \text{ K}$, cuando se inicia el proceso de desacoplo, la tendencia se invierte y los valores de concentración de hoja comienzan a aumentar. A muy bajas temperaturas, es importante destacar que no se ha observado ningún efecto de desionización, sino todo lo contrario, los valores de concentración de hoja son poco dependientes de la temperatura, al igual que ocurre en un metal. A estas temperaturas se estarían midiendo las propiedades de transporte de la propia BI, con características propias de una banda metálica.

En la gráfica enmarcada en la Figura 4.6 se presentan los mismos datos pero frente al inverso de la temperatura. Esto nos permite extraer los valores de concentración de hoja a muy bajas temperaturas. Observamos que la muestra de Si:V, a pesar de resultar muy ruidosa, presenta un valor de $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, la muestra de Si:Cr un valor de $\sim 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y la muestra de Si:Zr el mayor valor de $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

En el capítulo 2 relacionamos la concentración de hoja con la dosis de implantación, a través de su definición. La concentración de hoja se define como la integral del perfil de concentración volumétrica de portadores, de la misma forma que el valor de la dosis de implantación se obtiene de la integral del perfil de concentración de impurezas en profundidad. La dosis de implantación de todas las muestras presentadas en la Figura 4.6 ha sido de 10^{16} cm^{-2} , salvo para el caso del Si:Zr, en el que la dosis de implantación fue de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Vemos como la concentración de hoja para el caso de la muestra de Si:V coincide con este valor, sugiriéndonos en este caso que cada átomo de vanadio contribuye a la BI con un portador de carga. Esta misma observación y conclusión se obtuvo del análisis de las láminas de Si:Ti.⁸⁰ Sin embargo, en el caso de la muestra de Si:Cr o Si:Zr, los valores de concentración de hoja son superiores a la dosis de implantación. Concretamente, en el caso de la muestra de Si:Cr la concentración de hoja resulta ser hasta ~ 5 veces superior a la dosis de implantación mientras que en el caso de la muestra de Si:Zr esta diferencia es de hasta ~ 60 veces superior. Si seguimos el mismo razonamiento, esto indicaría que en promedio, cada átomo de Cr participa con hasta ~ 5 portadores de carga y cada átomo de Zr con hasta ~ 60 portadores de carga. En el caso del Si:Ti, Si:V o Si:Cr, esta hipótesis podría ser plausible pues estos elementos presentan las siguientes estructuras electrónicas:

- Ti: [Ar] $4s^2 3d^2$
- V: [Ar] $4s^2 3d^3$
- Cr: [Ar] $4s^1 3d^5$

De tal manera que, si mantenemos la hipótesis de que la BI se forma a partir de los portadores de carga de las últimas capas atómicas de cada elemento, cada átomo de Ti podría participar con hasta 4 portadores de carga, el V con hasta 5 y el Cr con hasta 6. Estos valores estarían en acuerdo con los resultados experimentales de concentración de hoja medidos en la Figura 4.6. Sin embargo, en el caso del Si:Zr tendríamos:

- Zr: [Kr] $5s^2 4d^2$

Es decir, que como mucho cada átomo de Zr participaría a la BI con hasta 4 portadores de carga, lo cual no podría explicar la alta concentración de hoja medida en esta muestra. Es más, una concentración de hoja ~ 60 veces superior a la dosis de implantación resultaría en más portadores de carga que el propio número de cargas del Zr, que es de 40 electrones.

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

Estas observaciones implicarían que la hipótesis de que la BI se forma con un número determinado de portadores de carga provenientes de cada impureza no se sostendría, al menos en el caso del Zr. Una posibilidad para explicar esta discrepancia es que la BI se forma a partir de una combinación de los defectos remanentes tras la fabricación con la contribución de cada átomo de Zr. De todas las impurezas implantadas en esta tesis, el Zr es la que presenta un mayor radio atómico. Además, para obtener perfiles de concentración en profundidad lo más similares posibles para todas las impurezas fue necesario implantar el Zr a una energía de 49 keV, superior a los 32 keV de las otras impurezas. Estas características habrán tenido como resultado un mayor grado de amorfización, que el posterior PLM puede no haber recuperado del todo, dando lugar posiblemente a un número alto de defectos puntuales, como vacantes de Si o Si en posiciones intersticiales. La combinación de los niveles energéticos creados por estos defectos junto con los propios niveles energéticos de los átomos de Zr podría dar lugar a esta alta concentración de hoja medida. Para corroborar esta hipótesis se propone realizar como trabajo futuro una completa caracterización del Si supersaturado con Zr así como un estudio de cálculos cuánticos con todas las combinaciones de posiciones del Zr junto con vacantes de Si o Si intersticiales que puedan dar lugar a esta alta concentración de portadores.

En cualquier caso, es importante destacar que se han corroborado en nuevos materiales todas las características de transporte eléctrico que se habían asociado a la bicapa de material de BI / sustrato de silicio extraídas de los estudios iniciales del Si:Ti. Se ha observado por un lado el efecto de desacoplo eléctrico propio de estos materiales, cuando en las láminas implantadas se obtenía un material de BI. Asimismo, el transporte a muy bajas temperaturas, cuando se ha considerado que únicamente se mide la contribución de la lámina de BI, se corresponde con el transporte asociado a una BI, con concentraciones de portadores constantes, movilidades muy bajas y cambio de signo en los portadores mayoritarios. Pero lo que resulta más interesante son las diferencias observadas en estas propiedades de transporte en función del elemento implantado. Este resultado indica que la diferente estructura electrónica de los diferentes metales de transición utilizados y la más que probable diferente interacción de estos elementos con la red cristalina del silicio influyen en las propiedades finales del material de BI.

4.4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN Si IMPLANTADO CON Si

En la sección anterior se ha mostrado como las láminas de Si:V, Si:Cr y Si:Zr, fabricadas en las condiciones adecuadas han exhibido propiedades de transporte eléctrico similares a las que mostraron láminas de Si:Ti. Estas propiedades de transporte han sido satisfactoriamente asociadas al transporte correspondiente a una bicapa de material BI / sustrato de silicio.

Sin embargo, es posible plantear la hipótesis de que las propiedades de transporte obtenidas no son dependientes del metal de transición utilizado sino que resultan ser intrínsecas del propio proceso tecnológico, es decir, de la implantación iónica y el procesado mediante láser pulsado. T. Sadoh et al.,⁸¹ han mostrado que los defectos tales como pares de Frenkel (átomo de silicio desplazado a una posición intersticial y su correspondiente vacante) producidos por los procesos de implantación iónica de argón o de protones en láminas delgadas de silicio pueden alterar las propiedades de transporte eléctrico de estas láminas de manera considerable.

Con el fin de estudiar esta hipótesis, se han analizado las propiedades de transporte eléctrico de láminas de silicio implantadas con silicio y procesadas posteriormente mediante láser pulsado.

La Figura 4.7 muestra la conductancia de hoja en función de la temperatura para un sustrato de silicio de referencia y para la muestra de silicio implantada con silicio con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y una energía de implantación de 170 keV. Esta muestra fue posteriormente procesada mediante láser pulsado con una densidad de energía del pulso láser de 1 Jcm^{-2} .

Podemos observar como para prácticamente todo el rango de temperaturas medido, la muestra de silicio implantada con silicio sigue el mismo comportamiento que el sustrato de silicio de referencia. Observamos como el comportamiento de ambas muestras es idéntico a medida que la temperatura disminuye desde los 300 K hasta los 50 K (región extrínseca), en donde la conductancia de hoja aumenta debido al aumento de la movilidad de portadores. Para el rango de 50 K hasta la menor temperatura medida de unos 12 K, se produce la desionización del dopante, disminuyendo bruscamente la concentración de portadores y por ende también la conductancia de hoja. En este rango,

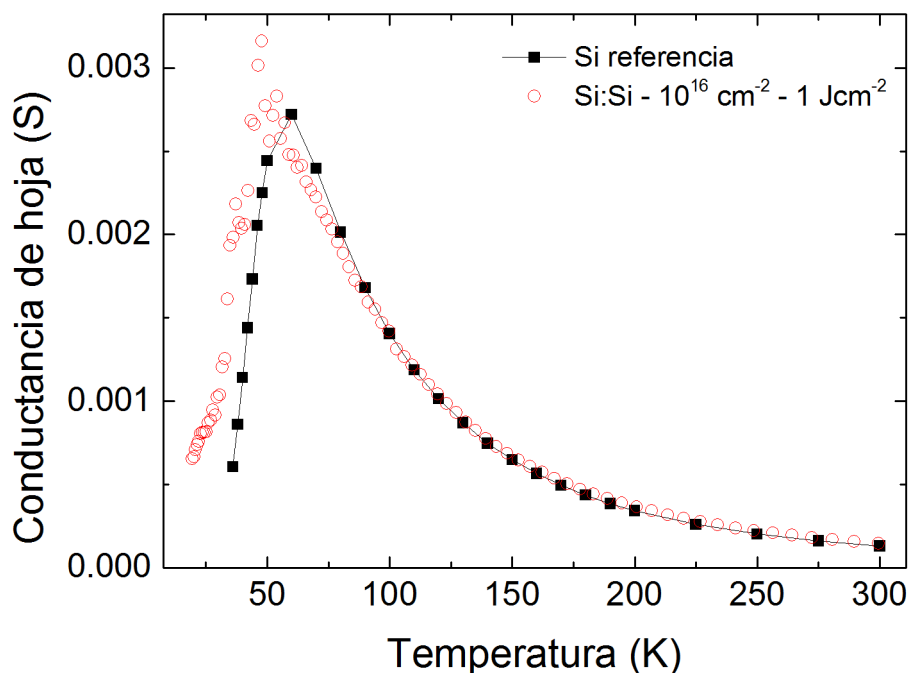


Figura 4.7 Conductancias de hoja en función de la temperatura para la muestra de silicio virgen y para una muestra de silicio implantado con silicio con la dosis de 10^{16} cm^{-2} , energía de 170 keV y posterior PLM a 1 Jcm^{-2} .

observamos ligeras diferencias entre la muestra implantada y el sustrato de silicio de referencia, principalmente debidas al aumento del ruido eléctrico en la muestra de silicio implantada con silicio que ha dificultado su medida.

En la Figura 4.8 se muestran los resultados de la movilidad Hall para el sustrato de referencia y para la muestra implantada con silicio. Vemos nuevamente como el comportamiento de ambas muestras es muy similar, exhibiendo el esperado aumento de la movilidad de portadores a medida que la temperatura disminuye debido a la reducción de la dispersión por fonones de la red.

Las imágenes TEM de la muestra de Si implantado con Si presentaban una capa policristalina de unos 280 nm de espesor así como una región claramente defectuosa en la frontera entre la capa implantada y el sustrato de silicio de unos 100 nm (Figura 3.5). Esta estructura policristalina así como los defectos remanentes de la implantación iónica y el PLM pueden actuar como centros de dispersión o como trampas para los portadores libres, dificultando el transporte eléctrico entre los contactos metálicos y el sustrato de silicio intacto subyacente. Por tanto, podríamos sugerir que el efecto de esta capa es el de añadir una resistencia de contacto extra, dificultando el transporte a través del sustrato del Si.

4.5 EFECTO DE LA DENSIDAD ENERGÉTICA DEL PLM: NUEVA INTERPRETACIÓN DEL MODELO ELÉCTRICO

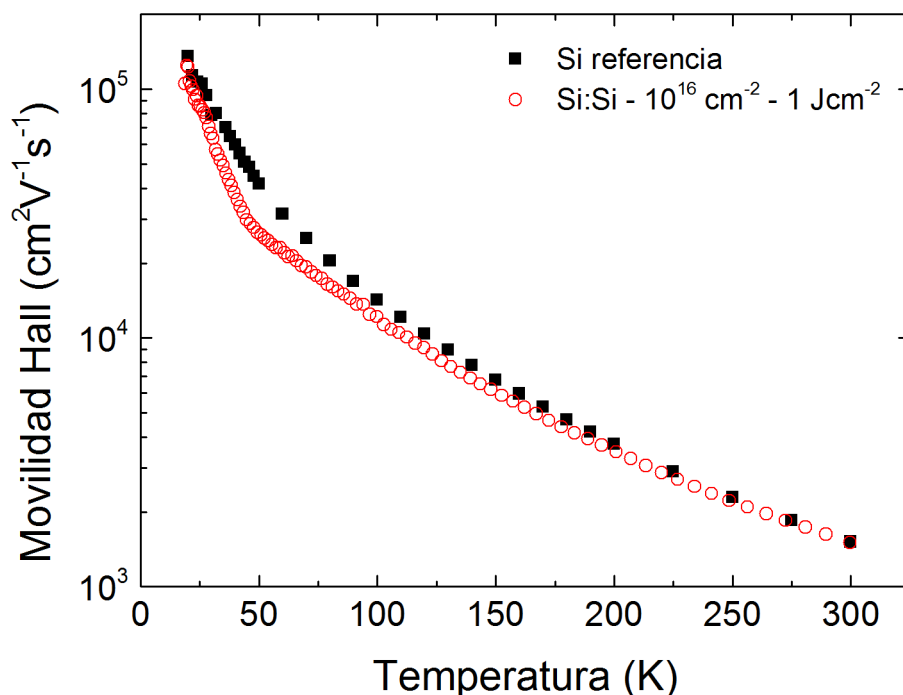


Figura 4.8 Movilidad Hall para la muestra de silicio virgen y para una muestra de silicio implantado con silicio con la dosis de 10^{16} cm^{-2} , energía de 170 keV y posterior PLM a 1 Jcm^{-2}

En cualquier caso, ninguna de las propiedades de transporte obtenidas en este apartado reproducen las características eléctricas observadas en las bicapas de silicio supersaturado con metales de transición y que se asociaron satisfactoriamente al comportamiento de un material de BI (desacoplo eléctrico, cambio de signo en la movilidad Hall a bajas temperaturas y transporte semimetálico). Por tanto, podemos concluir que las propiedades eléctricas observadas en las bicapas de silicio supersaturado con metales de transición no son una consecuencia directa del proceso tecnológico de fabricación.

4.5 EFECTO DE LA DENSIDAD ENERGÉTICA DEL PLM: NUEVA INTERPRETACIÓN DEL MODELO ELÉCTRICO

El proceso de supersaturación con impurezas profundas, aun siendo clave para obtener los materiales de banda intermedia, es un proceso muy novedoso y muy poco conocido. Al tratarse de un estado del material fuera de su equilibrio termodinámico, únicamente serán apropiadas las técnicas de fabricación que permitan alcanzar este estado. En este sentido, y tal y como se describió en los capítulos de introducción y

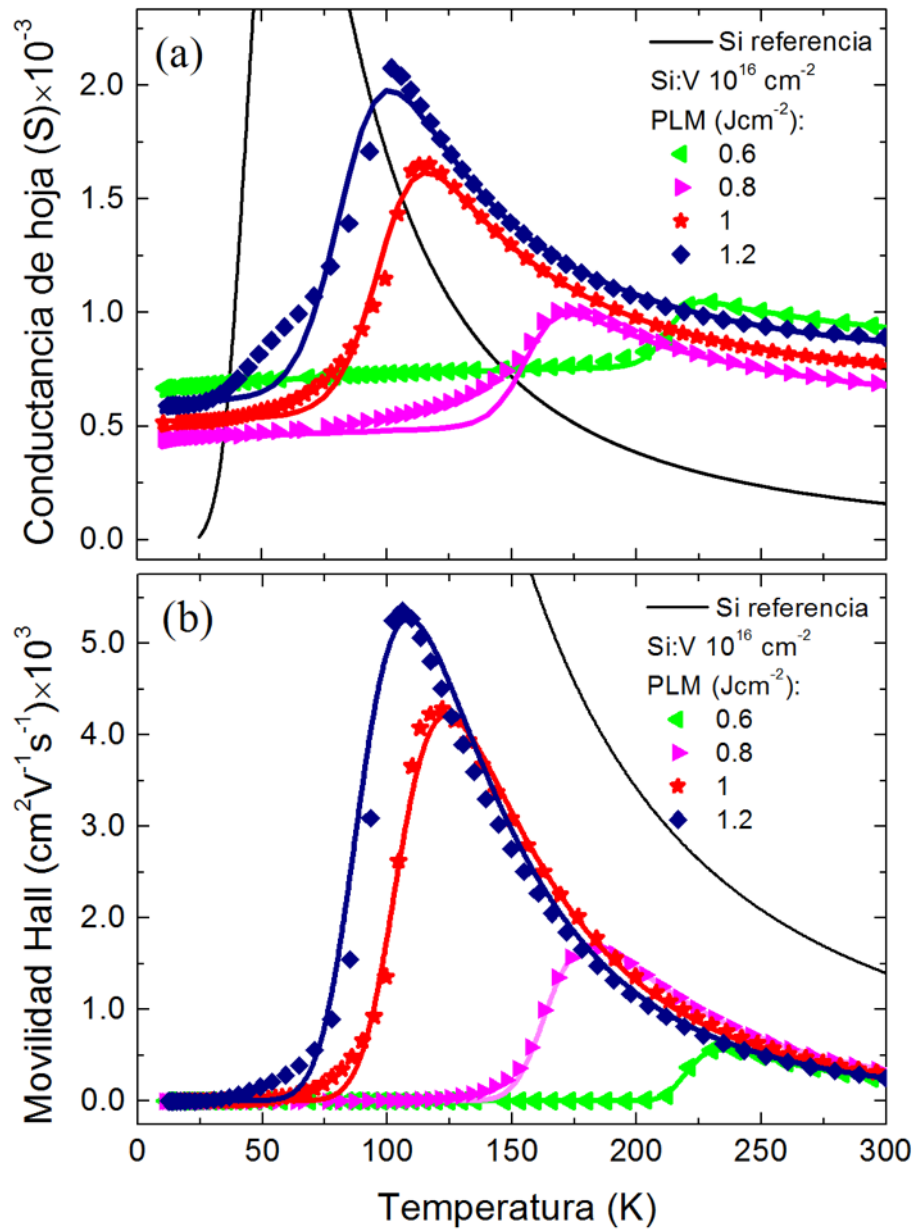


Figura 4.9 Los símbolos representan los valores de (a) conductancia de hoja y (b) movilidad Hall en función de la temperatura para las muestras de Si:V implantadas con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas posteriormente con cuatro densidades de energía de PLM diferentes: 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} . Las líneas continuas representan los resultados del ajuste de los puntos experimentales al modelo de bicapa expuesto en el apartado anterior. El eje de temperaturas presenta la misma escala en ambas gráficas.

técnicas experimentales, tanto la implantación iónica como el procesado por pulso láser serán las técnicas adecuadas para obtener con éxito nuestras láminas de silicio supersaturado.

Sin embargo, en este estado tan prematuro de la tecnología de materiales de banda intermedia, se exige avanzar en el conocimiento de las implicaciones que este

4.5 EFECTO DE LA DENSIDAD ENERGÉTICA DEL PLM: NUEVA INTERPRETACIÓN DEL MODELO ELÉCTRICO

proceso de fabricación tiene en la calidad y propiedades que el material final exhiba. A este respecto, un punto crucial resulta ser el de ahondar en la comprensión de la interfaz entre el material de BI y el sustrato de silicio, es decir, qué papel juega la interfaz en las propiedades finales de la unión de estos dos materiales.

Tal y como se ha mostrado en los apartados anteriores, es claro que una vez se ha alcanzado la concentración límite para formar un material de BI, aparece un mecanismo de bloqueo en la interfaz que limita el paso de electrones hacia el sustrato de silicio. Este bloqueo, tal y como se ha visto, aparece a partir de una determinada temperatura crítica y se incrementa hacia temperaturas inferiores a esta. Sin embargo, desconocemos aún las implicaciones que el procesado por láser pulsado puede llegar a tener en las propiedades eléctricas de las láminas obtenidas así como en la interfaz con el sustrato de silicio.

El uso de la tecnología de láser pulsado está basado en el objetivo de recristalizar las láminas implantadas y de producir el grado de supersaturación necesario para superar las concentraciones límites de formación de un material de BI. En el capítulo de caracterización estructural se describió cómo el efecto de la densidad de energía del pulso láser era crítico a la hora de obtener láminas con diferentes grados de cristalinidad. Por otro lado, el análisis de los perfiles de concentración en profundidad desveló que la densidad de energía del pulso láser influía en los espesores finales de las láminas obtenidas así como con la dosis remanente total tras el procesado por láser. Por todo esto, es razonable afirmar que el procesado láser jugará un papel clave en las características de la interfaz.

Se analizarán las consecuencias que la variación de este parámetro de fabricación tiene en las propiedades eléctricas de la bicapa y en el proceso de desacoplo. Para ello estudiaremos las muestras de vanadio implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas mediante láser pulsado con 4 densidades de energía diferentes: 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} . Se han seleccionado las muestras implantadas con la dosis de 10^{16} cm^{-2} porque son precisamente estas muestras las que han exhibido concentraciones de vanadio claramente superiores al límite de Mott (Figura 3.2) y sus propiedades de transporte eléctrico han mostrado efectivamente todas las características que se asocian a una bicapa de material de BI / sustrato de silicio, es decir, desacoplo eléctrico, comportamiento semimetálico en la región de desacoplo eléctrico y cambio de signo en los valores de las tensiones Hall para muy bajas temperaturas.

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

La Figura 4.9 (a) y (b) presenta los valores de conductancia de hoja y movilidad Hall respectivamente en función de la temperatura para un sustrato de silicio de referencia y para las 4 muestras de silicio implantadas con vanadio con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas mediante láser pulsado con las densidades de energía de 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} . Los símbolos se corresponden con los resultados experimentales mientras que las líneas representan los resultados del ajuste al modelo de bicapa expuesto en el apartado primero de este capítulo. El eje de temperaturas presenta la misma escala en ambas gráficas.

Se observa claramente en ambas gráficas y para todas las muestras el proceso de desacoplo eléctrico ya explicado a lo largo de este capítulo. Vemos como para altas temperaturas la conductancia total viene dada aproximadamente por la suma de la conductancia del sustrato de silicio y una conductancia prácticamente constante e igual al valor que toman a muy bajas temperaturas. Este es el comportamiento de dos láminas conductivas en paralelo. Sin embargo, a medida que la temperatura disminuye, y lo que es más importante, a temperaturas que dependen de la densidad de energía del PLM, las conductancias de las bicapas cruzan al sustrato de silicio de referencia, para a continuación presentar valores prácticamente constantes hasta la menor temperatura tomada.

Por otro lado, la figura de la movilidad también nos presenta las características propias asociadas al comportamiento de la bicapa de material de BI / sustrato de silicio. Se observa como en la región de alta temperatura, cuando todas las muestras están acopladas, la movilidad efectiva de la bicapa resulta ser una fracción de la movilidad del sustrato. Tal y como se explicó en el apartado 4.2 de este capítulo, en este rango de temperaturas la función F toma un valor muy cercano a 1 y por tanto la movilidad efectiva toma la forma descrita en la ecuación (4.4):

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_{\text{BI}}G_{\text{BI}} + \mu_{\text{sub}}G_{\text{sub}}}{G_{\text{BI}} + G_{\text{sub}}} \quad (4.7)$$

Por otro lado, es interesante destacar que la temperatura del inicio del bloqueo eléctrico es muy dependiente de la densidad de energía del PLM, presentándose a valores de temperatura menores a medida que aumenta la densidad de energía del PLM. Además, las temperaturas de inicio del bloqueo eléctrico coinciden muy bien en las medidas de conductancias de hoja y movilidad Hall.

4.5 EFECTO DE LA DENSIDAD ENERGÉTICA DEL PLM: NUEVA INTERPRETACIÓN DEL MODELO ELÉCTRICO

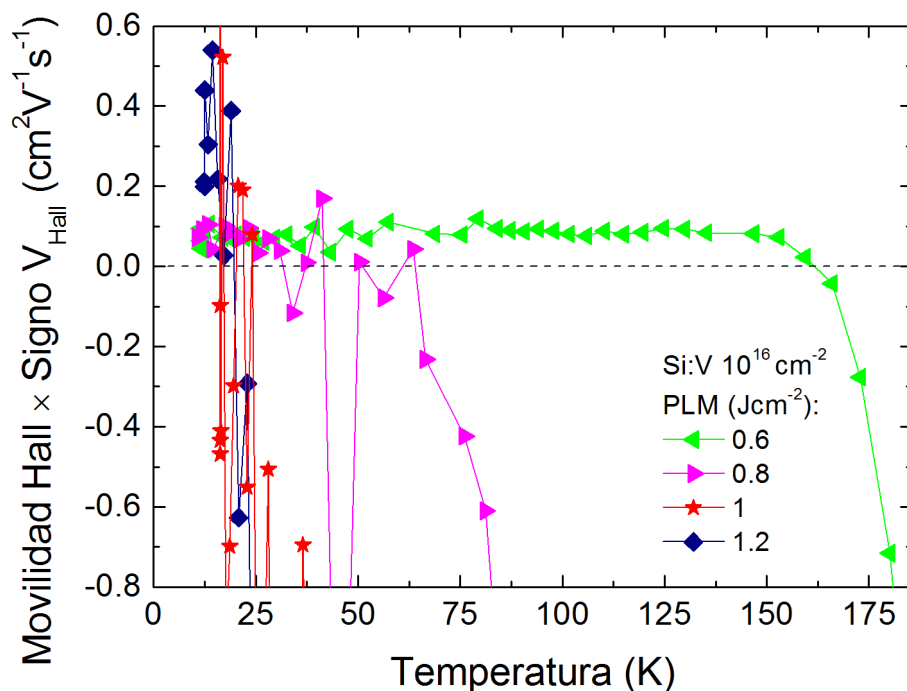


Figura 4.10 Valores de movilidad Hall multiplicados por el signo de la tensión Hall para las cuatro muestras de Si:V con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas posteriormente con PLM a 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} .

Asimismo, en la Figura 4.10 se muestran los valores de la movilidad Hall multiplicados por el signo de la tensión Hall para bajas temperaturas, en las que las diferentes muestras se encuentran en la región de desacoplo eléctrico. En este caso, se ha tenido en cuenta el signo de la tensión Hall, de tal manera que los valores de movilidad positiva hacen referencia a signos de la tensión Hall positivos y por tanto conducción por huecos mientras que movilidades negativas se refieren a signos de la tensión Hall negativos y por tanto transporte asociado a electrones. Vemos como para todas las muestras se produce un cambio de signo en la tensión Hall para bajas temperaturas y ahora, en el material de BI, los portadores mayoritarios son huecos con una movilidad muy baja del orden de $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Este efecto resulta más evidente para las muestras procesadas con pulsos láser de 0.6 y 0.8 Jcm^{-2} , las cuales presentan un rango de temperaturas de cambio de signo mayor mientras que las muestras procesadas con pulsos de mayor densidad de energía presentan un ruido importante en la medida de la tensión Hall para bajas temperaturas. Este resultado de cambio de signo de los portadores mayoritarios coincide con el ya observado en el apartado 4.3 de este capítulo, cuando se analizaron los resultados de las láminas de Si:V, Si:Cr y Si:Zr (Figura 4.5).

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

En cualquier caso, la característica más destacable de los resultados presentados en la Figura 4.9 es la influencia de la densidad de energía del PLM en la temperatura de inicio del bloqueo (temperatura a la cual se produce el máximo de conductancia de hoja y movilidad). En el apartado 4.2 de este capítulo se describió el modelo eléctrico de transporte en la bicapa material de BI / sustrato de Si. En esta descripción vimos que la interpretación de la naturaleza del bloqueo eléctrico radicaba en la distancia energética BI – BC, dada por el término ΔE de la ecuación (4.3). Cuanto más profunda en el gap del Si se sitúa la BI, a mayor temperatura comienza el proceso de desacoplo eléctrico. Según esta interpretación, la observación de la Figura 4.9 de que el codo del desacoplo comience a diferentes temperaturas implicaría que la BI estaría situada en diferentes posiciones energéticas en función del PLM aplicado. Con el fin de analizar esta característica y de obtener las distancias energéticas ΔE a las que se sitúa la BI para cada PLM, aplicaremos el modelo de bicapa eléctrica a los datos experimentales de la Figura 4.9.

Las líneas continuas que aparecen en las curvas de conductancia de hoja y movilidad de la Figura 4.9 (a) y (b) representan los resultados de los ajustes al modelo eléctrico. Podemos destacar el gran grado de exactitud con el que el modelo reproduce los datos experimentales. En el rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta la temperatura correspondiente del bloqueo eléctrico, el error entre el ajuste y los datos experimentales es menor que el 1.5 %. Una vez comienza el proceso de desacoplo eléctrico observamos como los datos experimentales muestran un proceso de disminución de los valores de conductancia de hoja y movilidad más suave que las predicciones del modelo eléctrico. Este tipo de desajuste ya ha sido observado en el estudio previo a esta tesis de Si:Ti y se ha sugerido la existencia de un mecanismo de conducción adicional por los laterales de la muestra como posible explicación.⁷⁵ Durante el desarrollo de esta tesis se ha profundizado en esta característica obteniéndose nuevas conclusiones al respecto que serán expuestas en el apartado 4.8 de este capítulo.

En la Tabla 4.1 se resumen los valores obtenidos del ajuste del modelo para la concentración de portadores del material de BI (p), su conductancia de hoja (G_{im}), factor preexponencial del bloqueo (G_0), la distancia energética BI – BC (ΔE) y por último la temperatura (T_0) del máximo de movilidad a partir de la cual se identifica el inicio del bloqueo eléctrico para las cuatro densidades de energía del pulso láser utilizadas. Es necesario indicar que para obtener los valores de concentración de portadores mostrados

4.5 EFECTO DE LA DENSIDAD ENERGÉTICA DEL PLM: NUEVA INTERPRETACIÓN DEL MODELO ELÉCTRICO

Tabla 4.1 Tabla resumen de resultados del modelo eléctrico de transporte aplicado a las propiedades de transporte eléctrico de las muestras de Si supersaturado con V implantadas con las dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesadas con las 4 densidades de energía de PLM: 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} .

Densidad de energía PLM (Jcm^{-2})	p (cm^{-3})	G_{im} (S)	G_0 (S)	ΔE (eV)	T_0 (K)
0.6	6.75×10^{21}	7.7×10^{-4}	2.50×10^{12}	0.7	235
0.8	3.55×10^{21}	5.17×10^{-4}	2.94×10^3	0.263	180
1	4.10×10^{21}	6.1×10^{-4}	4.44×10^1	0.065	126
1.2	4.80×10^{21}	7.14×10^{-4}	8.70×10^{-2}	0.042	105

en la Tabla 4.1 se ha tomado un valor de espesor para la lámina de material de BI. Para ello se ha estimado el espesor que presenta concentraciones de vanadio por encima del límite de Mott en la Figura 3.2.

Los valores de las conductancias de hoja (G_{im}) y concentración de portadores (p) de los materiales de BI son poco dependientes de la densidad de energía del pulso láser. Esto indicaría que las propiedades finales de transporte del material de BI no dependen de manera significativa del PLM, al menos, en este rango de densidades de energía. Sin embargo, los valores de los factores preexponenciales (G_0) y las distancias energéticas BI – BC (ΔE) son claramente dependientes del proceso láser, llegando a variar en el caso del factor preexponencial en más de 14 órdenes de magnitud. Pero lo que es realmente significativo es el hecho de que, según esta interpretación del modelo, la distancia energética BI – BC variaría desde los 0.7 eV hasta los 0.042 eV en función del PLM. Esta interpretación resulta muy difícil de aceptar. Más aún, según esta interpretación habría que explicar que la BI se sitúe a distancias de 65 y 42 meV de la BC sin que se solape con la misma.

Estas observaciones implican la necesidad de plantear una nueva interpretación de la naturaleza del bloqueo eléctrico en la interfaz material de BI / sustrato de Si. No podemos asociarlo a una unión p-n clásica por el mero hecho de que los portadores de la

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

lámina implantada sean huecos mientras que los del sustrato son electrones. Los huecos del material de BI han sido asociados a los portadores mayoritarios de la propia BI, la cual se encuentra aislada del sustrato de silicio. Es decir, no existe continuidad entre la BI y la BC o la BV del sustrato de Si, por lo que el transporte eléctrico no es posible en esta situación.

La naturaleza de esta barrera podría provenir directamente de las características de la interfaz entre ambos materiales. Teniendo esto en cuenta, una de las hipótesis que podría explicar la naturaleza del bloqueo es la de la presencia de las colas de implantación en la interfaz. Tal y como se describió en el capítulo de técnicas experimentales, durante el proceso de implantación iónica sobre un material cristalino existe la probabilidad de que una cierta cantidad de iones implantados, tras sucesivas dispersiones con los átomos de la red cristalina, encuentren una dirección cristalina preferente. En esa situación, el ion implantado podrá profundizar una distancia superior a la predicha por los modelos de implantación iónica dentro del cristal, produciendo lo que se denominan colas de implantación. Para nuestra aplicación concreta, estas colas de implantación tendrían un carácter contraproducente, pues presentarían concentraciones del metal de transición correspondiente inferiores al límite de Mott (no formarían BI) y que se extenderían en profundidad. Por tanto, estas impurezas estarían actuando como centros localizados, siendo su consecuencia más directa el incremento de los procesos de recombinación no radiativos, una importante reducción del tiempo de vida y el atrapamiento temporal de cargas libres.

Como se analizó en la Figura 3.2, las diferentes densidades de energía del pulso láser producen diferentes espesores de lámina supersaturada, así como pequeñas diferencias con la dosis remanente. Es claro que los diferentes PLM modifican capas de diferentes espesores y por tanto que interaccionan con diferentes zonas de las colas de implantación. Debido a estas colas de implantación y a las diferentes profundidades que puede alcanzar el láser en función de su densidad de energía, la física subyacente al proceso del bloqueo de la bicapa parece estar directamente relacionada con una gran densidad de estados localizados en la interfaz entre ambos materiales y en cómo el proceso láser las redistribuye o modifica en función de su densidad de energía.

4.5 EFECTO DE LA DENSIDAD ENERGÉTICA DEL PLM: NUEVA INTERPRETACIÓN DEL MODELO ELÉCTRICO

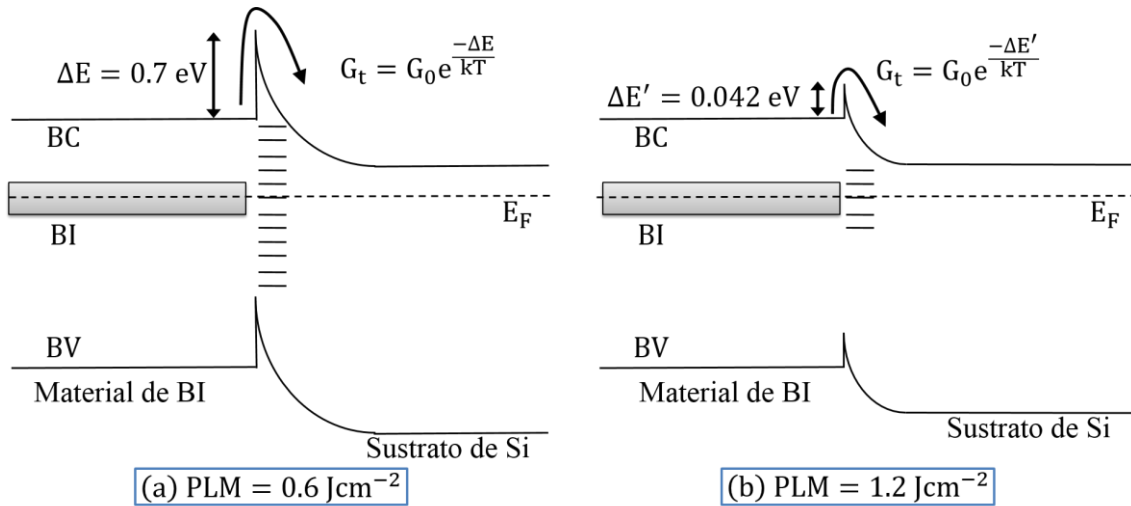


Figura 4.11 Diagramas de bandas de la unión material de BI / sustrato de Si que ilustran la nueva interpretación para la naturaleza del bloqueo eléctrico. Se presentan los dos casos extremos: (a) mayor altura de barrera energética para la menor densidad de energía del PLM de 0.6 Jcm^{-2} y (b) menor altura de barrera energética para la mayor densidad de energía del PLM de 1.2 Jcm^{-2} .

En cualquier caso, a la hora de elaborar el modelo eléctrico de bicapa, la única suposición que se llevó a cabo relativa a la conductancia transversal que describe el bloqueo, es que sigue un comportamiento de activación exponencial, ecuación (4.3): $G_t = G_0 e^{-\Delta E/kT}$, siendo G_t la conductancia transversal que describe el bloqueo. G_0 es el factor preexponencial, ΔE es la energía de activación, T es la temperatura absoluta y k es la constante de Boltzmann. Esta ecuación podría describir un proceso de bloqueo a la conductancia transversal dado por la presencia de una barrera de altura energética ΔE y que puede ser superada térmicamente. Esta suposición es razonable, ya que la mayoría de los procesos de conducción en un semiconductor y particularmente los relacionados con barreras de energía, son exponencialmente dependientes de la temperatura, y por lo tanto siguen la conocida ecuación de Arrhenius.

Por tanto, la nueva interpretación de la naturaleza del bloqueo que surge de esta discusión puede ilustrarse en la Figura 4.11 y resumirse en los siguientes puntos:

- La región de las colas de implantación, al caracterizarse por presentar una alta concentración de centros de recombinación y trampas de portadores, es la principal responsable del proceso de desacoplo eléctrico, creando una barrera energética de altura ΔE que los portadores de carga han de superar.

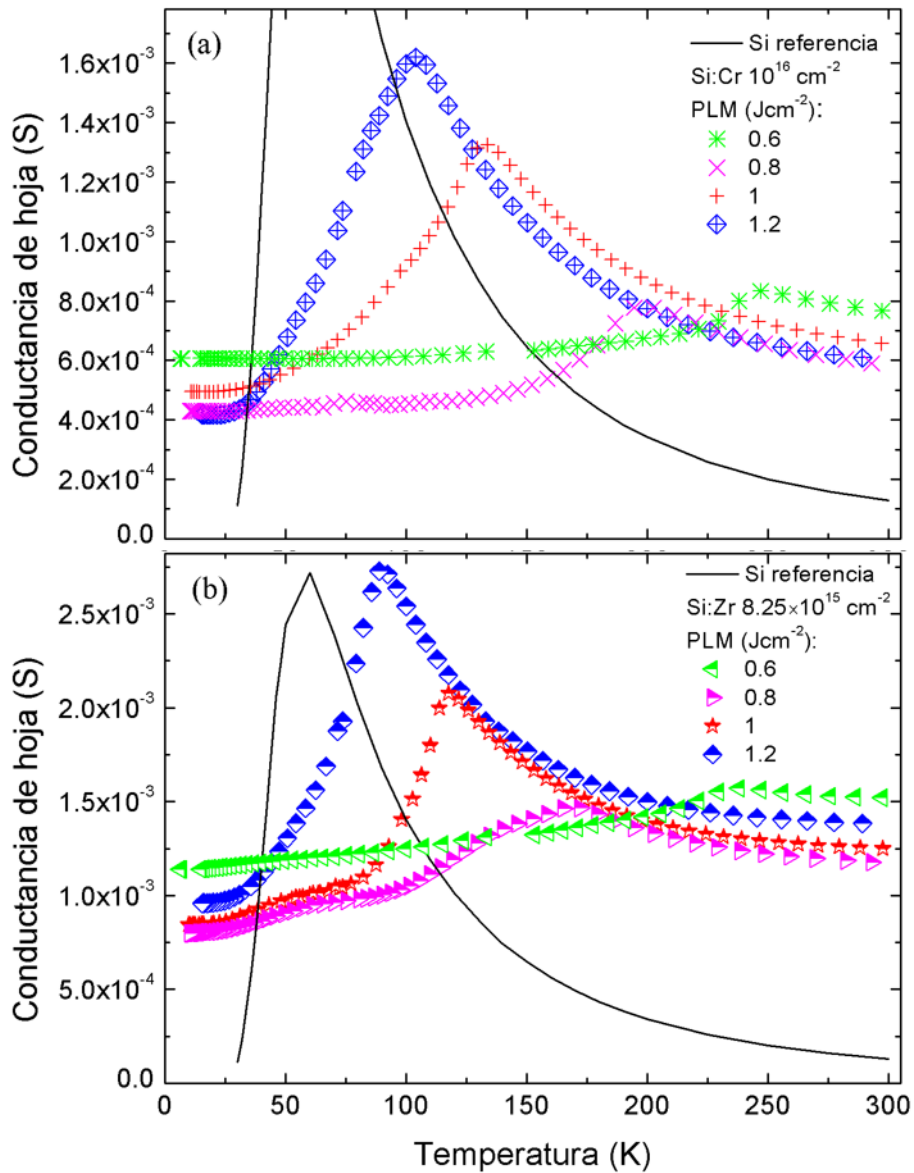


Figura 4.12 Conductancia de hoja en función de la temperatura para las muestras de (a) Si:Cr implantado con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y (b) Si:Zr implantado con la dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Se presentan las muestras procesadas para cada densidad de energía del PLM: 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} .

- Las diferentes densidades de energía del pulso láser penetran en el material a desiguales profundidades, alterando y modificando por tanto diferentes regiones de las colas de implantación y de forma distinta.
- La desigual modificación de la región de las colas de implantación por las distintas densidades de energía del pulso láser produce una modificación de la altura energética de la barrera ΔE , de tal manera que a mayor densidad de energía del PLM menor es la altura de la barrera energética resultante.

4.6 APLICACIÓN DE LA REGLA DE MEYER Y NELDEL AL Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN

Para finalizar este apartado hay que indicar que todas las características de dependencia de la energía del bloqueo con el PLM no son un caso particular del Si supersaturado con V, sino que han sido también observadas para el caso del Si supersaturado con Cr y para el Si supersaturado con Zr. Este efecto queda reflejado en la Figura 4.12, en donde se muestran los valores de conductancias de hoja para las muestras de (a) Si:Cr y (b) Si:Zr para la mayor dosis de implantación y para las 4 densidades de energía del PLM de 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm⁻². El eje de temperaturas es el mismo y con la misma escala para ambas gráficas. Vemos nuevamente como para cada muestra, el codo de temperatura de inicio del bloqueo se desplaza hacia menores temperaturas a medida que aumenta la densidad de energía del PLM.

La generalidad de este fenómeno con independencia del metal de transición ratifica la nueva interpretación del bloqueo eléctrico expuesta en los párrafos anteriores. En el siguiente apartado se estudiará la posible relación entre la diferentes energías del bloqueo ΔE y las diferentes densidades de energía del PLM.

4.6 APLICACIÓN DE LA REGLA DE MEYER Y NELDEL AL Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN

En el año 1937 Meyer y Neldel descubrieron experimentalmente una relación exponencial entre el factor preexponencial G_0 y la energía de activación ΔE en los procesos físicos descritos por la ecuación de Arrhenius para muestras correlacionadas, es decir, basadas en el mismo mecanismo físico pero con distintas energías de activación. Esta relación ha sido conocida, desde entonces, como la regla de Meyer y Neldel.⁸² Esta regla se escribe usualmente como:

$$G_0 = G_{00} e^{\Delta E / kT_{MN}} \quad (4.8)$$

Donde T_{MN} es la llamada temperatura de Meyer y Neldel y por tanto kT_{MN} es la energía de Meyer y Neldel. G_0 está definida en la ecuación (4.3). Esta regla, que aparece en una gran variedad de procesos, es también conocida en el campo de la química como la regla de compensación y predice una temperatura $T = T_{MN}$, también conocida como temperatura isocinética, para la cual las conductancias transversales de todas las muestras presentan el mismo valor. Efectivamente, si introducimos la definición de la

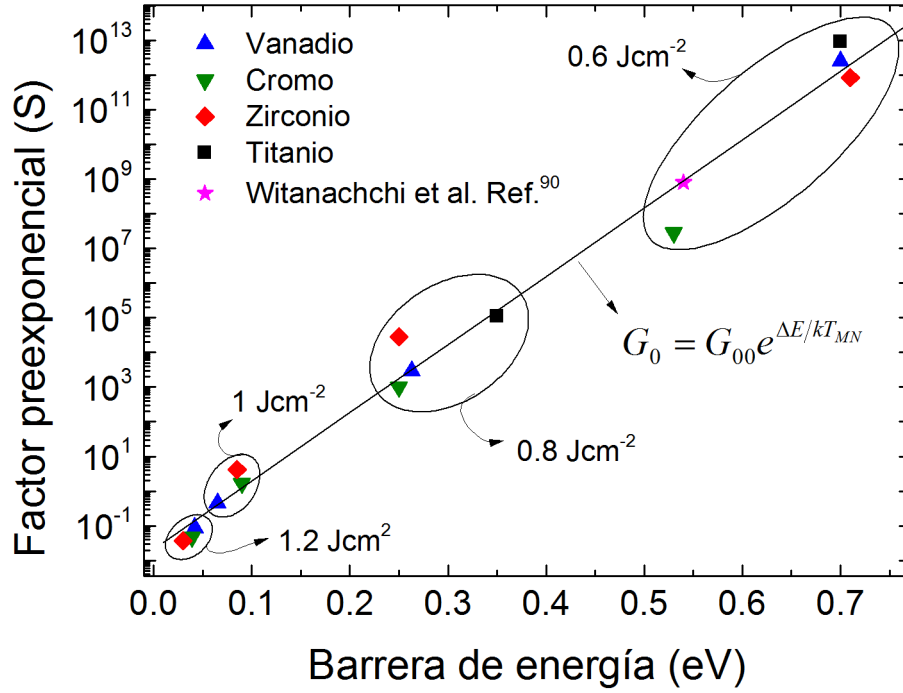


Figura 4.13 Representación de Meyer y Neldel para las muestras implantadas con todos los metales de transición y procesadas con diferentes densidades de energía del PLM

regla de Meyer y Neldel, ecuación (4.8), en la ecuación (4.3) de la conductancia transversal, obtenemos

$$G_t = G_{00} e^{(\Delta E/k)(1/T_{MN} - 1/T)} \quad (4.9)$$

Cuando $T = T_{MN}$ obtendremos $G_t = G_{00}$ independientemente de la muestra analizada.

En el caso de barreras en semiconductores o dispositivos de unión se ha observado la regla de Meyer y Neldel en las características inversas de células solares,⁸³ o en las características en polarización directa de diodos de silicio.⁸⁴ En algunos trabajos se intenta explicar esta regla como una consecuencia de una determinada distribución de trampas,⁸⁵ pero la universalidad del proceso parece indicar un origen mucho más fundamental, tal y como explica la teoría de multiexcitación entrópica (MEE).⁸⁶ Una característica común de los sistemas que muestran la regla de Meyer y Neldel es que presentan un cierto grado de desorden. Es en estos sistemas cuando la generación o destrucción de excitaciones elementales es necesaria para producir el evento,⁸⁷ que en nuestro caso concreto se correspondería con la promoción de un portador de carga sobre la barrera energética del bloqueo. En esta línea, este portador de carga necesita de la

4.6 APLICACIÓN DE LA REGLA DE MEYER Y NELDEL AL Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN

activación que le proporcionarán un determinado conjunto de estas excitaciones elementales, las cuales corresponderían, en este caso, a fonones de la red. En un trabajo reciente, Yelon argumenta que a pesar de que la regla de Meyer y Neldel aparece únicamente en sistemas desordenados, T_{MN} no puede ser usada como una medida del grado de desorden, pero sí ha de relacionarse con la energía de la excitación elemental que produce el evento.⁸⁸

Tal y como se ha estudiado en el apartado anterior, la conductancia transversal a través de la interfaz entre el material de BI y el sustrato de Si viene descrita por un proceso de activación térmica sobre una barrera energética. Este proceso de conductancia transversal ha sido referido a una ecuación de Arrhenius con la forma de la ecuación (4.3): $G_t = G_0^{-\Delta E/kT}$. Por tanto, sería factible estudiar la aplicación de la regla de Meyer y Neldel al bloqueo de la conductancia transversal y analizar la relación entre el factor preexponencial G_0 y la energía de activación de la barrera ΔE . Para ello se utilizaron los datos de transporte eléctrico de todas las muestras procesadas con los diferentes metales de transición: Si:Ti, Si:V, Si:Cr y Si:Zr. Se escogieron las mayores dosis de implantación (10^{16} cm^{-2} para el caso del Ti, V y Cr y $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ para el caso del Zr) y las cuatro densidades de energía del PLM: 0.6, 0.8, 1 y 1.2 Jcm^{-2} . Estas muestras son las correspondientes a los resultados mostrados en la Figura 4.9 (Si:V) y Figura 4.12 (Si:Cr y Si:Zr). Se seleccionaron estas muestras porque son las que más claramente presentan las propiedades de transporte de la bicapa material de BI / sustrato de Si, así como el proceso de bloqueo eléctrico dependiente de la densidad de energía del PLM. En todas estas medidas se realizó el proceso de ajuste al modelo eléctrico de bicapa y se obtuvieron los mismos parámetros mostrados en la Tabla 4.1 para cada elemento implantado.

En la Figura 4.13 se muestra la representación de Meyer y Neldel, es decir, la representación semilogarítmica de G_0 en función de ΔE para todos los materiales analizados. Tal y como se puede observar, la influencia de la densidad de energía del pulso láser es muy clara, al poderse identificar cuatro grupos de datos diferentes. Para las densidades de 0.6 Jcm^{-2} obtenemos energías de activación del bloqueo en el rango de 0.53 – 0.70 eV, para 0.8 Jcm^{-2} en el rango de 0.250 – 0.253 eV, para 1 Jcm^{-2} de 0.065 – 0.090 eV, y finalmente para 1.2 Jcm^{-2} energías del bloqueo en el rango 0.030 – 0.042 eV. No es posible encontrar ninguna correlación entre estas energías y el metal de transición implantado.

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

La línea continua de la Figura 4.13, representa el ajuste lineal obtenido de la representación de $\ln(G_0) = \ln(G_{00}) + \Delta E/kT_{mn}$. Esta dependencia lineal se extiende sobre más de 14 décadas en el eje de la conductancia. Del ajuste obtenemos un valor de $G_{00} = 2.11 \times 10^{-2}$ S y una temperatura de Meyer y Neldel $T_{mn} = 256$ K. La energía de Meyer y Neldel correspondiente a esta temperatura es $\Delta E_{MN} = kT_{MN} = 22$ meV.

La aplicación de la regla de Meyer y Neldel ha sido también observada y analizada en el estudio de los niveles profundos en Si supersaturado con Ti mediante la técnica de espectroscopia térmica de admitancias.³⁰ En este trabajo se observó la regla de Meyer y Neldel entre la energía de activación y las secciones eficaces de captura, obteniéndose una relación de más de 12 órdenes de magnitud en los valores de las secciones eficaces de captura. El valor de la energía de Meyer y Neldel que se obtuvo fue de $\Delta E_{MN} = 15$ meV, un valor del mismo orden de magnitud al obtenido en esta tesis.

Witanachchi et al. han desarrollado un modelo de transporte muy similar al utilizado en este capítulo para analizar las medidas de resistividad en función de la temperatura de una bicapa formada por una aleación FeSi depositada sobre un sustrato de silicio, sin evitar el óxido de silicio nativo.⁸⁹ A través de su modelo, obtuvieron la dependencia térmica de la resistencia que limitaba la conducción transversal entre la capa de FeSi y el sustrato de silicio. El factor preexponencial que obtuvieron fue de 8×10^8 S con una barrera energética de 0.54 eV. De acuerdo con nuestros datos, una barrera de 0.54 eV estaría asociada a un valor del factor preexponencial de 9.6×10^8 S, en total concordancia con el valor de Witanachchi et al. Desafortunadamente, en su trabajo no se presentan datos para otras barreras de energía, por lo que no nos es posible encontrar la T_{MN} asociada al proceso de conducción transversal que analizan. Widenhorn et al. observaron la regla de Meyer y Neldel para las corrientes en oscuridad en un dispositivo de acoplo de carga (CCD) de silicio y encontraron una energía de Meyer y Neldel de 25 meV,⁹⁰ muy cercana a nuestro resultado.

La similitud entre el fenómeno de conductancia transversal observado por Witanachchi y la energía de Meyer y Neldel medida por Widenhorn con el resultado presentado en esta tesis y en la Ref.³⁰ sugiere que la regla de Meyer y Neldel no está relacionada con un problema determinado de conductancia ni de desorden estructural, sino más bien con un efecto mucho más fundamental tal y como explica la teoría de MEE. En todos los fenómenos de transporte en estado sólido, de acuerdo con esta

4.7 EFECTO DE LA DOSIS DE IMPLANTACIÓN: TRANSICIÓN AISLANTE – METAL

teoría, la energía de Meyer y Neldel ha de estar relacionada con la energía de los fonones del sistema.^{88, 91}

El hecho de que la energía de Meyer y Neldel obtenida en esta tesis sea del orden de la energía de los fonones del silicio es un argumento a favor de la teoría MEE. En concreto, el escenario que se plantea es el de un bloqueo que aparece en la frontera entre la capa supersaturada y el sustrato de silicio. Este bloqueo se produce debido, probablemente, al cambio de orden cristalino producido en la frontera y a la alta concentración de metales de transición (pero por debajo del límite de Mott) en la región de las colas de la implantación. Como es bien sabido, los metales de transición en silicio actúan como centros de recombinación y atrapamiento de carga muy activos, pudiendo ser el origen del bloqueo eléctrico que presentan estas bicapas. En cualquier caso, con el fin de superar este bloqueo eléctrico, los portadores de carga harían uso de un conjunto de excitaciones elementales, cuya energía $\Delta E_{MN} = 22 \text{ meV}$ ha resultado ser del orden de la energía de los fonones en silicio. Por tanto, y en acuerdo con la teoría de MEE, la excitación fundamental asociada al proceso de conductancia transversal a través de la barrera podrían ser los fonones de la red cristalina del silicio.

4.7 EFECTO DE LA DOSIS DE IMPLANTACIÓN: TRANSICIÓN AISLANTE – METAL

Uno de los pilares fundamentales en los que se apoya la teoría de los materiales de BI basados en niveles profundos es el de la deslocalización de los niveles discretos a partir de un cierto límite de concentración de impurezas. A partir de este límite de concentración emergería la BI de estados permitidos en el seno del gap del semiconductor huésped. Como ya se describió en el capítulo de introducción, este límite ha recibido el nombre de límite de Mott o límite de la transición aislante – metal. Ha sido teóricamente calculado para un semiconductor genérico y una impureza genérica por A. Luque et al.,²¹ obteniéndose un valor de concentración de impurezas de $\sim 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Además, los estudios experimentales realizados en el sistema de Si:Ti han confirmado este resultado teórico, obteniéndose el límite de la transición aislante – metal en $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.²⁵

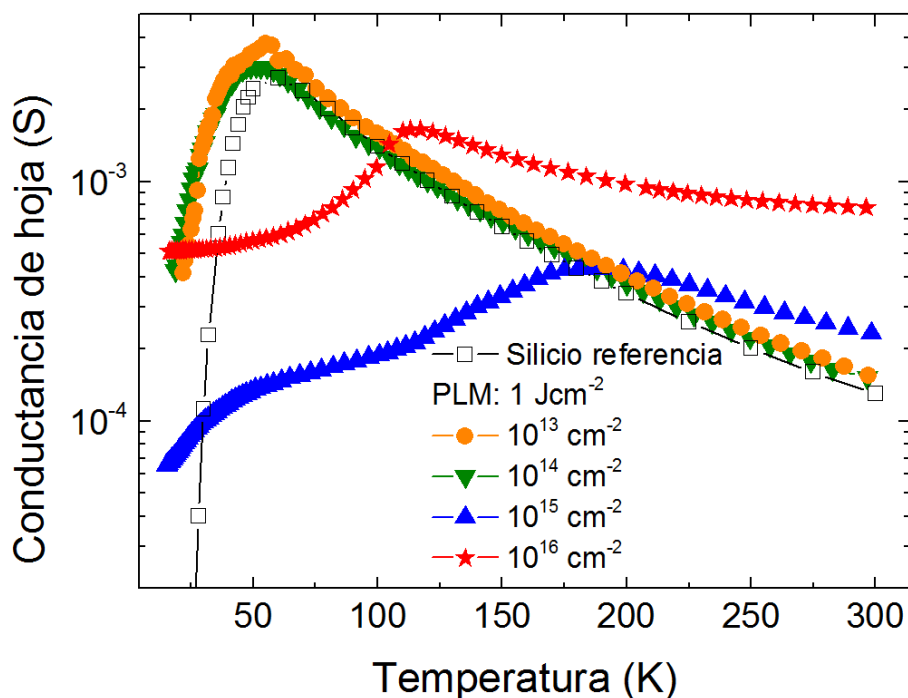


Figura 4.14 Conductancias de hoja en función de la temperatura para las muestras de Si implantado con V con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de 32 keV, posteriormente procesadas con PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados de conductancia de hoja para un sustrato de silicio de referencia.

En el segundo apartado de este capítulo estudiamos una muestra de Si:V que presentaba concentraciones de vanadio claramente superiores a este límite teórico/experimental. Esta muestra exhibió las propiedades de transporte eléctrico dependiente de la temperatura asociadas a una bicapa de material de BI / sustrato de silicio, es decir, el proceso de desacoplo eléctrico, comportamiento semimetálico a bajas temperaturas y cambio de signo en la movilidad Hall. Con el fin de confirmar la teoría de materiales de BI es necesario realizar el estudio de la transición aislante-metal en las láminas de Si:V. Para ello, se implantaron con vanadio diversos sustratos de silicio, con dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de 32 keV. Posteriormente las muestras se sometieron al proceso de PLM con un pulso láser de 1 Jcm^{-2} . Muestras fabricadas en las mismas condiciones fueron ya analizadas en el capítulo 3, en donde observamos que se obtuvieron concentraciones de vanadio por encima del límite de Mott para las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} mientras que las muestras con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} presentaban concentraciones de vanadio por debajo del límite de Mott. También observamos que dichas láminas presentaban diferentes espesores y grados de cristalinidad en función de la dosis de implantación.

4.7 EFECTO DE LA DOSIS DE IMPLANTACIÓN: TRANSICIÓN AISLANTE – METAL

En la Figura 4.14 se representa la variación de la conductancia de hoja con la temperatura para un sustrato de silicio de referencia y las 4 muestras implantadas con vanadio con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} .

Observamos como las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} exhiben un comportamiento similar al del sustrato de silicio de referencia. En el rango de temperaturas de 300 a 50 K el comportamiento es prácticamente idéntico al del sustrato de referencia, mientras que se aprecia una ligera diferencia para temperaturas inferiores a 50 K. Recordemos que en este rango de temperaturas, la brusca disminución que presentan los valores de conductancia de hoja vienen determinados por el efecto de desionización del dopante. El hecho de que las muestras con vanadio implantadas con 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} presenten diferencias con el sustrato de silicio en esta región, puede sugerir que la especie implantada esté produciendo cambios en el proceso de transporte. Este efecto se analizará más adelante.

Por otro lado, las muestras que fueron implantadas con dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} presentan un comportamiento totalmente diferente al del sustrato de silicio de referencia. Vemos que a altas temperaturas ambas muestras presentan valores de conductancia de hoja mayores que los del sustrato de silicio, siendo más acusado para el caso de la muestra implantada con 10^{16} cm^{-2} . Su comportamiento a medida que la temperatura disminuye es similar al del sustrato de silicio hasta una temperatura crítica de alrededor de 200 K para la muestra con 10^{15} cm^{-2} y de 113 K para la muestra con 10^{16} cm^{-2} . A estas temperaturas, ambas muestras presentan una disminución de la conductancia de hoja que llega incluso a cruzarse con la del sustrato de silicio, para a continuación presentar comportamientos diferentes en función de la dosis de implantación. La muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} muestra el efecto de desacoplo eléctrico y conducción semimetálica a bajas temperaturas ya descrito en los apartados anteriores y que fue asociado satisfactoriamente al transporte en una bicapa de material de BI / sustrato de silicio. Sin embargo, para la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} , aunque efectivamente presenta un efecto de desacoplo con el sustrato de silicio, su comportamiento a bajas temperaturas parece reflejar unas propiedades diferentes. Será necesario analizar la concentración de portadores y la movilidad Hall en esta muestra para discernir si la caída en conductancia hacia bajas

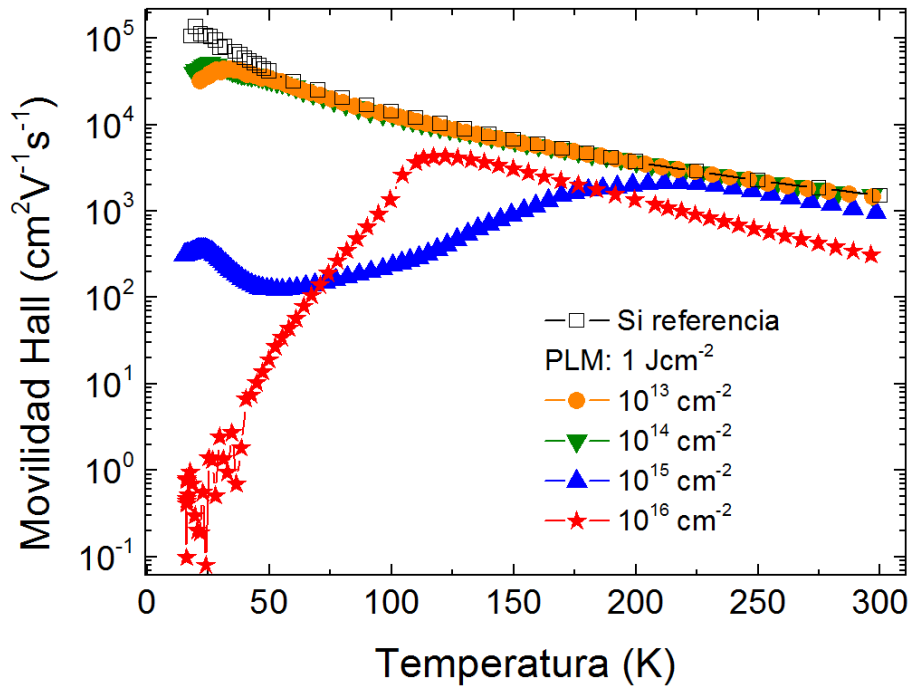


Figura 4.15 Movilidad Hall en función de la temperatura para las muestras de Si implantado con V con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de 32 keV, posteriormente procesadas con PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados de movilidad Hall para un sustrato de silicio de referencia.

temperaturas es debida a un proceso de desionización o si por el contrario es debida puramente a una dependencia de la movilidad con la temperatura.

En la Figura 4.15 se representa la dependencia con la temperatura de la movilidad Hall para un sustrato de silicio de referencia y las muestras de silicio implantado con vanadio con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} .

Se observa claramente como las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} y que presentaban concentraciones de vanadio por debajo del límite de Mott, presentan un comportamiento similar al del sustrato de silicio de referencia. Tan solo se observan valores de movilidad menores al sustrato de referencia para temperaturas inferiores a 50 K.

Las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} presentan comportamientos diferentes al del sustrato de referencia. Por un lado la muestra de 10^{16} cm^{-2} presenta valores inferiores a los del sustrato de silicio y una disminución de la movilidad para la misma temperatura de 113 K, a la cual asociamos en las medidas de conductancia de hoja de la Figura 4.14 que comenzaba el proceso de desacoplo

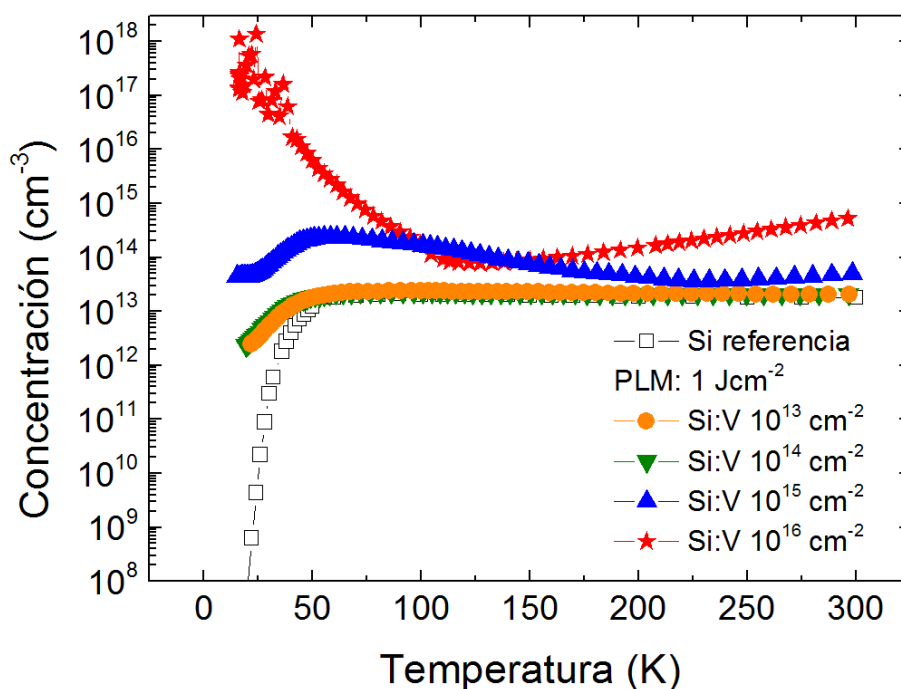


Figura 4.16 Concentración de portadores en función de la temperatura para las muestras de Si implantado con V con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y energía de 32 keV, posteriormente procesadas con PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presentan los resultados de concentración de portadores para un sustrato de silicio de referencia. Para poder representar los valores de concentración de portadores a partir de la concentración de hoja se ha partido del espesor de la oblea de $300 \mu\text{m}$.

eléctrico. Posteriormente, para temperaturas inferiores a 50 K la medida de la tensión Hall comienza a ser ruidosa, pero es importante remarcar que las tensiones Hall, siendo negativas en todo el rango de 300 – 25 K, comienzan a tomar valores positivos para temperaturas inferiores a 25 K, aunque con una importante componente de ruido eléctrico. Esto indica que estamos ante un cambio de signo de los portadores mayoritarios, pasando de ser electrones en el rango de 300 – 25 K a ser huecos para temperaturas inferiores a 25 K. Por otro lado, la muestra de 10^{15} cm^{-2} a pesar de presentar una disminución de la movilidad a la misma temperatura de 200 K a la que asociamos en la Figura 4.14 el comienzo del desacoplo eléctrico, no presenta un cambio de signo en las tensiones Hall para bajas temperaturas, siendo en todo momento negativo, es decir, conducción por electrones.

La Figura 4.16 muestra los valores de concentración de portadores para un sustrato de silicio de referencia y para las muestras de silicio implantadas con vanadio con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} obtenidos de las medidas de efecto Hall. Puesto que la magnitud que

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

realmente obtenemos es la concentración de hoja, $n_s = IB/qV_H$, es necesario tomar un espesor para representar la concentración de portadores volumétrica, $n = n_s/t$. Se ha tomado el espesor de la oblea de 300 μm .

Tanto el sustrato de silicio como las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} presentan valores similares e independientes de la temperatura en el rango de 300 a 50 K. En este rango podemos estudiar la región de conducción extrínseca, en la que todos los dopantes han sido ionizados y la concentración de portadores permanece constante con un valor de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Este valor de concentración coincide con el valor dado por el fabricante de las obleas para el dopado con fósforo. En el rango de temperaturas por debajo de 50 K observamos la región de desionización del dopante. Claramente podemos ver como el comportamiento de desionización del sustrato de silicio es mucho más acusado que el de las muestras implantadas con vanadio.

Para analizar detalladamente este comportamiento, la Figura 4.17 muestra la representación de Arrhenius de los valores de concentración de portadores para el todas las muestras analizadas. La física de semiconductores establece que en un semiconductor dopado, la concentración de portadores en el régimen de ionización del dopante será aproximadamente proporcional a la siguiente expresión:⁷⁸

$$n \cong e^{\frac{-E_d}{kT}} \quad (4.10)$$

donde n es la concentración de portadores, E_d representa la energía de ionización del dopante, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. El ajuste de los datos experimentales a esta expresión para el caso del sustrato de silicio de referencia ha dado una energía de activación de $42.7 \pm 0.8 \text{ meV}$, un valor muy próximo a la energía teórica de activación del fosforo en silicio de 45 meV .⁹² La incertidumbre mostrada corresponde a la obtenida de los ajustes lineales y no tiene en cuenta las incertidumbres que se puedan extraer de los equipos de medida. Para el caso de las muestras implantadas con vanadio, observamos que presentan diferentes comportamientos. Las muestras con concentraciones inferiores al límite de Mott (implantadas con dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2}) presentan prácticamente los mismos valores de concentración de portadores así como tendencia con la temperatura, con independencia de la dosis y sin apreciarse claramente una pendiente de activación de impurezas. Las muestras con concentraciones superiores al límite de Mott (implantadas

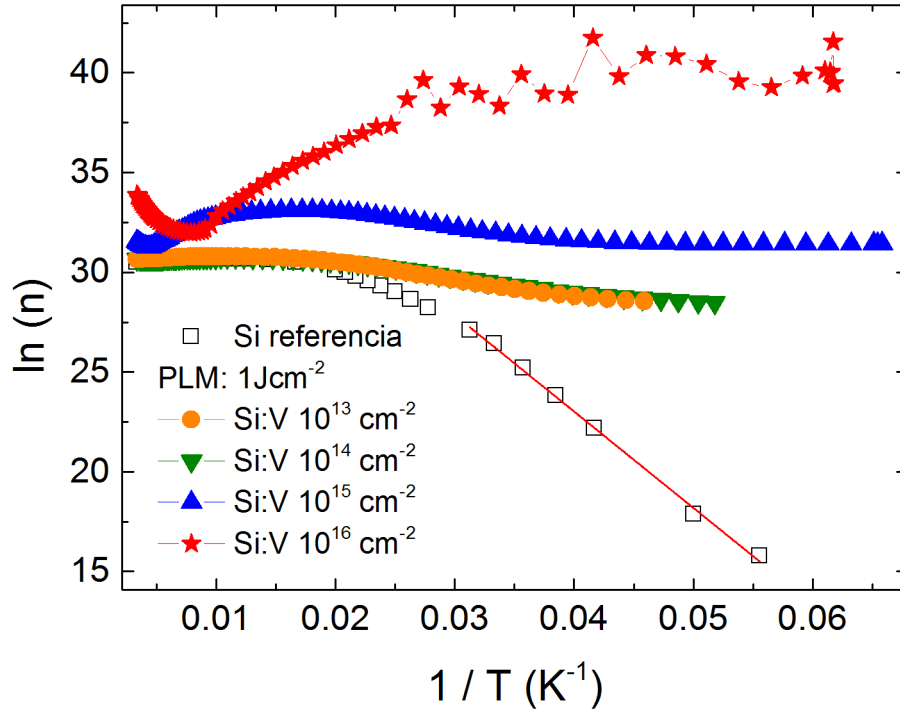


Figura 4.17 Representación de Arrhenius para las muestras de Si implantado con V con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm⁻² y energía de 32 keV, posteriormente procesadas con PLM a 1 Jcm⁻². También se realiza la representación de Arrhenius para el caso de un sustrato de Si de referencia.

con dosis de 10^{13} y 10^{14} cm⁻²) presentan claramente un comportamiento metálico, con valores de concentración independientes de la temperatura.

En la Figura 4.16, las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm⁻² presentan valores de concentración superiores a los del sustrato de silicio en todo el rango de temperaturas medido. Comenzando el análisis desde temperatura ambiente, presentan una disminución de la concentración de portadores hasta la temperatura correspondiente a la que comienza el desacoplo eléctrico para cada muestra (113 K para la muestra de 10^{16} cm⁻² y 200 K para la muestra de 10^{15} cm⁻²). A partir de estas temperaturas la concentración de portadores se incrementa. En el caso de la muestra de 10^{16} cm⁻² esta concentración se incrementa hasta la temperatura de 25 K, a partir de la cual, y teniendo en cuenta la incertidumbre producida por el ruido eléctrico, se mantiene constante hasta la menor temperatura tomada. Sin embargo, la muestra de 10^{15} cm⁻² exhibe un comportamiento diferente. Vemos un incremento de la concentración de portadores hasta los 50 K, pero en este punto no alcanza un valor constante, sino que cambia su tendencia y comienza a disminuir su valor en el rango de $50 \rightarrow 22$ K, temperatura a partir de la cual, la concentración de portadores permanece constante

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

hasta la mínima temperatura tomada de 15 K. Esta última observación sugiere que para la muestra de 10^{15} cm^{-2} se ha alcanzado el régimen de conducción metálico, en el que la concentración de portadores permanece constante. Por tanto la variación que observamos en los valores de conductancia de hoja en la Figura 4.14 para esta muestra a bajas temperaturas se deben únicamente a la dependencia de la movilidad con la temperatura.

Discusión:

La transición de un sistema de la fase aislante a la fase metálica de conducción es una característica fundamental de las propiedades eléctricas de la materia condensada. Existen infinidad de trabajos en los que se ha estudiado esta transformación de fase para muy diversos materiales, desarrollándose todo un contexto teórico confirmado y apoyado por los resultados experimentales. Una excelente revisión sobre el tema es la aportada por Imada et. al.⁹³

Existen diversos métodos experimentales para analizar la transición aislante metal. Estos métodos se basan en el control de los parámetros clave del material de los que la transición de fase es dependiente, como son la dimensionalidad del sistema, la anchura de la banda metálica o el llenado de la misma. Estos parámetros se varían experimentalmente mediante el dopado, la presión, la composición química y el campo magnético. Algunos ejemplos de transiciones producidas por variaciones de estos parámetros son el caso del GaAs y InSb en los que la aplicación de campos magnéticos intensos (9 T) produce la transición aislante metal,⁹⁴ o el caso de la perovskita $\text{LaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ en los que cambios en la composición química producen la transición aislante-metal para $y \geq 0.4$.⁹⁵

En silicio se ha analizado la transición de fase en diversos sistemas mediante el control del dopado. Ejemplos son el silicio dopado con arsénico,⁹⁶ el silicio supersaturado con azufre,⁹⁷ y el silicio supersaturado con titanio.²⁵

En la parte aislante de la transición, es decir, en nuestro caso cuando la concentración de átomos de vanadio es inferior al límite de Mott, la conductividad del material viene dada por diferentes procesos de transporte cuya dominancia dependerá de la energía térmica del sistema. Cuando la energía térmica del sistema es alta, el tipo de transporte dominante es el llamado *nearest neighbour hopping* (NNH) de los electrones localizados entre los centros próximos, cuya traducción al castellano sería transporte

4.7 EFECTO DE LA DOSIS DE IMPLANTACIÓN: TRANSICIÓN AISLANTE – METAL

mediante saltos a vecinos próximos. La expresión que define el transporte NNH es la siguiente:

$$\sigma(T) = \sigma_{0NNH} e^{\frac{-E_{NNH}}{kT}} \quad (4.11)$$

donde σ_{0NNH} es una constante y E_{NNH} representa la energía de activación del proceso de salto energético de los electrones. Mott observó que este tipo de transporte perdía validez para ciertos sistemas o en condiciones de bajas temperaturas y planteó un nuevo modelo. En este modelo propuso que los electrones localizados podían realizar el transporte entre centros que estuviesen más alejados que los vecinos próximos, siempre y cuando el cambio energético experimentado por el electrón fuese menor que el que hubiese supuesto el salto a un vecino próximo. La expresión que obtuvo para modelar este tipo de transporte fue la siguiente:

$$\sigma_{Mott}(T) = \sigma_{0M} T^{-1/2} e^{-(T_M/T)^{1/4}} \quad (4.12)$$

en donde σ_{0M} es una constante y T_M mide el grado de desorden del material.

Mott planteó su modelo para sistemas de electrones localizados sin interacción.²⁴ Posteriormente, Efros y Shklovskii⁹⁸ ampliaron el modelo propuesto por Mott al incluir la interacción coulombiana entre los propios electrones que participan en el transporte. Esta interacción daría lugar a la aparición de un pequeño vaciamiento en el seno de la densidad de estados en torno al nivel de Fermi. La expresión que define dicho proceso es la siguiente:

$$\sigma_{ES}(T) = \sigma_{0ES} T^{-1} e^{-(T_{ES}/T)^{1/2}} \quad (4.13)$$

en donde σ_{0ES} es una constante y T_{ES} da información de la longitud de localización de la función de onda de los electrones.

Suponiendo que la contribución del término potencial es despreciable frente al término exponencial para bajas temperaturas en las ecuaciones (4.12) y (4.13) estos tres procesos de transporte pueden expresarse mediante la siguiente ecuación:⁹⁹

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-(T_0/\beta T)^y} \quad (4.14)$$

Con σ_0 la correspondiente constante preexponencial, T_0 la energía o temperatura característica del proceso de transporte, β una constante igual a la constante de

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

Boltzmann para el proceso NNH o igual a la unidad para los procesos de Mott o de ES y finalmente y el exponente característico del proceso de transporte.

Por el contrario, la conductividad una vez superada la transición hacia la fase metálica viene dada a temperaturas suficientemente bajas por la ley potencial:¹⁰⁰

$$\sigma(T) = \sigma(0) + CT^z \quad (4.15)$$

donde $\sigma(0)$ representa la conductividad no nula a 0 K, C es una constante y z define el régimen de transporte de la fase metálica. Generalmente, el factor z toma el valor de 0.5 obtenido por ejemplo en láminas amorfas de silicio – níquel,¹⁰¹ y que describe la dispersión electrón – electrón a bajas temperaturas.¹⁰²

Una técnica útil para identificar la transición aislante – metal introducida por Zabrodskii y Zinoveva consiste en definir la función W(T) que exhibe diferentes comportamientos con la temperatura en función de la fase en la que se encuentre el sistema (metálica o aislante):¹⁰³

$$W(T) = \frac{d \ln \sigma}{d \ln T} = \left(\frac{T}{\sigma} \right) \frac{d \sigma}{dT} \quad (4.16)$$

Para materiales en la fase aislante de la transición, insertando la ecuación (4.14) en la ecuación (4.16) da lugar a:

$$W(T) = y \left(\frac{T_0}{\beta T} \right)^y \quad (4.17)$$

Hay que remarcar que para este caso, la función W(T) tenderá a infinito a medida que la temperatura se acerca al cero absoluto.

Por otro lado, para el caso del transporte en la región metálica de la transición, la sustitución de la ecuación (4.15) en (4.16) dará lugar a la siguiente expresión:

$$W(T) = \frac{zCT^z}{[\sigma(0) + CT^z]} = \frac{zCT^z}{\sigma(T)} \quad (4.18)$$

Obsérvese que si el material exhibe un comportamiento metálico y presenta una conductividad finita positiva $\sigma(0)$ en el cero absoluto, entonces W(T) debe extrapolarse a cero para la temperatura del cero absoluto. En todo este análisis se ha estado hablando en términos de dependencia de la conductividad con la temperatura, $\sigma(T)$. En lo que

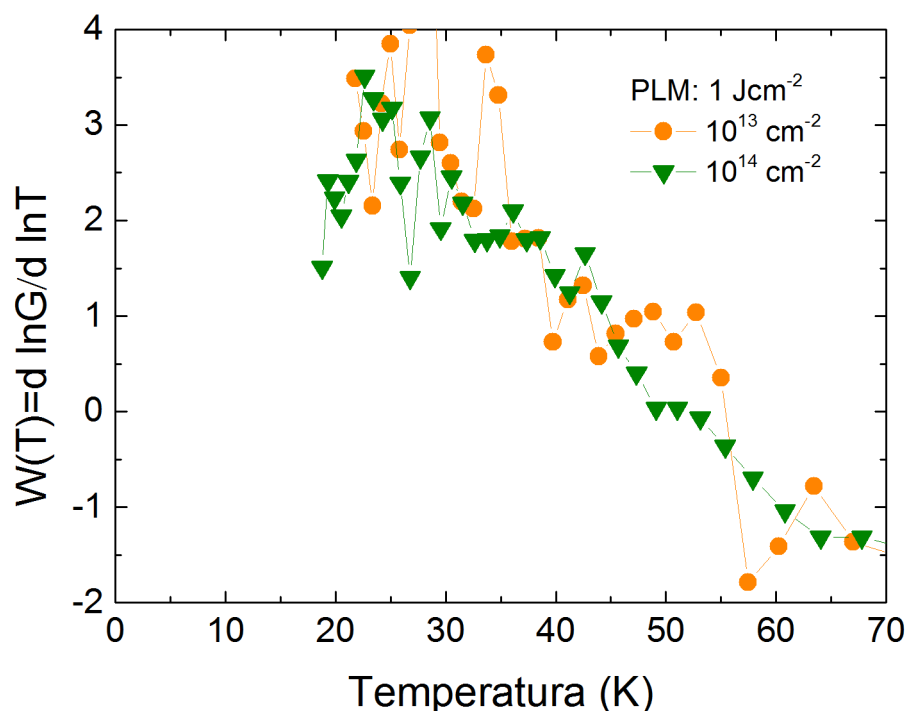


Figura 4.18 Función $W(T)$ para las muestras de Si:V que presentaban concentraciones de V inferiores al límite de Mott (implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} y posterior PLM a 1 Jcm^{-2}).

resta de discusión, aplicaremos este análisis a la variación de la conductancia de hoja con la temperatura $G(T)$, ya que son los datos experimentales de los que disponemos y entre ambas magnitudes tan solo hay un factor de proporcionalidad independiente de la temperatura dado por el espesor del material a considerar. El espesor constante a considerar será el espesor del material de BI, pues en el rango de temperaturas analizadas el material de BI se ha aislado del sustrato de Si e incluso para temperaturas inferiores a 50 K, el sustrato ha sufrido el proceso de desionización y se ha quedado sin portadores.

En la Figura 4.18 se representa la función $W(T)$ obtenida como la derivada numérica en función del logaritmo de la temperatura de la función $\ln G(T)$ para las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} mientras que en la Figura 4.19 se representa la misma función $W(T)$ para las muestras con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} . Todas las muestras recibieron un pulso láser con una densidad de energía de 1 Jcm^{-2} .

En la Figura 4.18 observamos como las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} presentan un incremento continuo de la función $W(T)$ a medida que

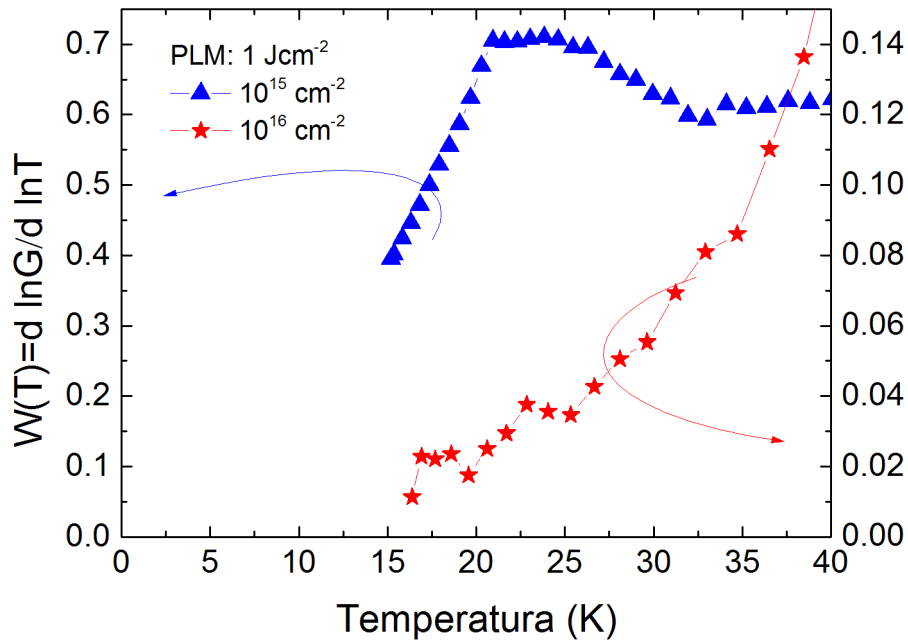


Figura 4.19 Función $W(T)$ para las muestras de Si:V que presentaban concentraciones de V superiores al límite de Mott (implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y posterior PLM a 1 Jcm^{-2}).

disminuye la temperatura lo cual es un indicativo del carácter aislante que presenta el transporte eléctrico en estas muestras.

Sin embargo, en la Figura 4.19 observamos como las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} presentan la tendencia contraria. Los valores de la función la función $W(T)$ decrecen a medida que la temperatura disminuye y si extrapolamos su tendencia hacia el cero absoluto tienden a presentar un valor de $W(0) = 0$. Este comportamiento nos indica el carácter metálico del transporte eléctrico en estas muestras. Concretamente, resulta interesante observar que en el caso de la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} se observa un codo en la función $W(T)$ para la temperatura de 21 K, a partir de cuyo punto los valores de $W(T)$ decrecen hacia el cero absoluto. Este cambio de tendencia en 21 K coincide con la temperatura a partir de la cual esta muestra presentaba, en la Figura 4.16, una concentración constante e independiente con la temperatura de 4.5×10^{13} cm^{-3} hasta la menor temperatura alcanzada durante el experimento. Estas dos observaciones se interrelacionan y corroboran que en la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} se ha alcanzado la transición aislante – metal.

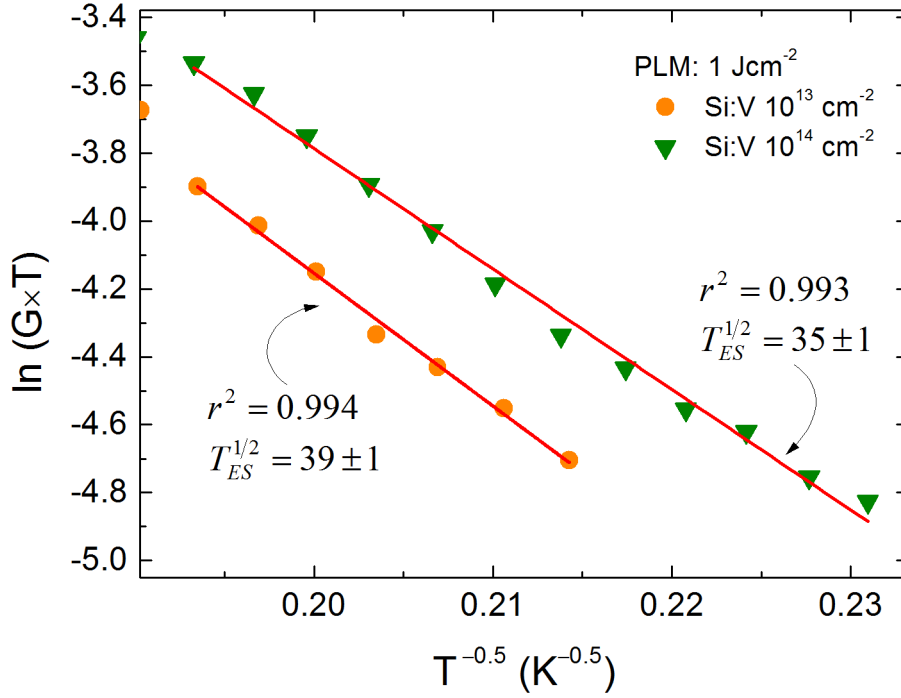


Figura 4.20 Representación del $\ln(G \times T)$ frente a la $T^{-0.5}$ para las muestras de Si:V con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm⁻² y posterior PLM a 1 Jcm⁻². Esta representación proviene de la ecuación (4.13) y permite obtener la temperatura característica del transporte tipo ES.

El procedimiento para analizar el transporte tipo aislante en las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm⁻² consiste en tomar logaritmos en la ecuación (4.17) con lo que obtendríamos

$$\ln(W(T)) = \ln(y) + y \ln\left(\frac{T_0}{\beta}\right) - y \ln(T) \quad (4.19)$$

Representando el $\ln(W(T))$ frente a $\ln(T)$ y realizando un ajuste lineal a esta expresión obtendríamos fácilmente el valor de la variable y pudiendo así definir el tipo de transporte. Sin embargo, este procedimiento no ha sido posible realizarlo con un grado de precisión aceptable ya que los valores obtenidos presentaban una gran variabilidad que imposibilitó realizar un ajuste lineal satisfactorio.

Por ejemplo, para el ajuste que presentaba menor dispersión de puntos, en este caso, el de la muestra implantada con la dosis de 10^{14} cm⁻², se obtuvo una pendiente $y = -0.56 \pm 0.21$. Para el caso de la muestra de 10^{13} cm⁻² el ajuste fue menos preciso con una pendiente de $y = -0.75 \pm 0.58$. A pesar de lo poco satisfactorios que han resultado ser estos ajustes, podemos utilizar la información obtenida como una primera

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

aproximación para decidir el tipo de transporte que se está dando lugar en la fase aislante de la transición. Los valores de las pendientes obtenidos entran dentro del rango correspondiente y son más cercanos al transporte *hopping* de rango variable tipo ES, ecuación (4.13), con un coeficiente de la exponencial $y = 0.5$.

La Figura 4.20 muestra la representación del $\ln(G \times T)$ frente a la $T^{-0.5}$ para las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} (Donde G representa los valores de conductancia de hoja). Realizando un ajuste lineal a ambos conjuntos de puntos experimentales podremos obtener la temperatura característica del transporte tipo ES basándonos en la ecuación (4.13). Los valores obtenidos para dichas temperaturas características son de $T_{ES} = 1521 \text{ K}$ para la muestra de 10^{13} y $T_{ES} = 1225 \text{ K}$ para la muestra de 10^{14} . El parámetro T_{ES} agrupa características fundamentales del material que describen sus propiedades de transporte en la fase aislante.¹⁰⁴

$$T_{ES} = \frac{2.8q^2}{\epsilon k \xi} \quad (4.20)$$

donde q representa la carga del electrón, ϵ la permitividad dieléctrica del material, k es la constante de Boltzmann y por último ξ representa la longitud de localización de la función de onda de los electrones que participan en el transporte eléctrico. Utilizando el valor de $\epsilon = 1.04 \times 10^{12} \text{ Fcm}^{-1}$ para el silicio obtenemos los valores de las longitudes de localización para cada muestra. Concretamente, la muestra con la dosis de 10^{13} cm^{-2} presenta un $\xi = 33 \text{ nm}$ mientras que la muestra implantada con la dosis de 10^{14} cm^{-2} presenta un $\xi = 41 \text{ nm}$. Los valores obtenidos de longitudes de localización están dentro del orden de valores esperados cuando el régimen de transporte es tipo VRH ES.^{104, 105} Concretamente para el caso de silicio, los valores obtenidos son comparables a los obtenidos por Ishida et al.¹⁰⁶ en una estructura de transistor de lámina delgada basada en silicio policristalino en donde obtuvieron valores de ξ en el rango de $19 - 71 \text{ nm}$ o el valor obtenido por Yildiz et al.¹⁰⁷ de $\xi = 4.5 \text{ nm}$ en silicio amorfo hidrogenado.

Este resultado es de una importancia destacable, ya que confirma uno de los pilares fundamentales en los que se basa la teoría de materiales de BI mediante supersaturación con niveles profundos. Como podemos observar, la longitud de localización de la función de onda de los electrones que participan en el transporte eléctrico aumenta cuando pasamos de la muestra implantada con la dosis de 10^{13} a la de

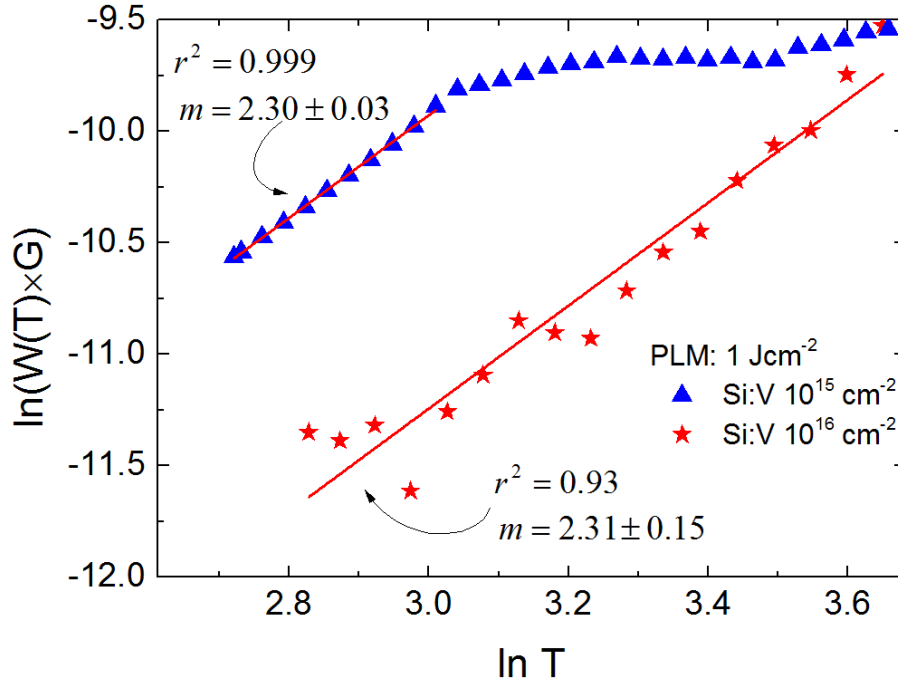


Figura 4.21 Representación del $\ln(W(T) \times G(T))$ frente al $\ln(T)$ para las muestras de Si:V con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y posterior PLM a 1 Jcm^{-2} . Esta representación proviene de la ecuación (4.18) y permite obtener el factor exponencial z .

10^{14} cm^{-2} . Esto indica claramente la tendencia de deslocalización de la función de onda a medida que la concentración de impurezas aumenta en el sistema. Cuando alcanzamos la concentración crítica de impurezas, la función de onda se deslocaliza y el sistema sufre una transformación de fase hacia el estado metálico. Este proceso ha quedado claramente descrito en nuestro sistema de silicio supersaturado con vanadio, donde tras el análisis del comportamiento de la función $W(T)$ con la temperatura observamos el cambio hacia la fase metálica para las muestras de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} .

Para finalizar, realizaremos el análisis del transporte en la fase metálica para las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} . El procedimiento para analizar el transporte tipo metálico en estas muestras consiste en tomar logaritmos en la ecuación (4.18) con lo que obtendríamos

$$\ln(W(T) \times \sigma(T)) = \ln(C \times z) + z \ln(T) \quad (4.21)$$

Representando el $\ln(W(T) \times G(T))$ frente al $\ln(T)$ y realizando un ajuste lineal de esta expresión obtendremos el valor de la variable z , pudiendo así definir el tipo de

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

transporte. Recordemos que en lugar de la conductividad $\sigma(T)$, representaremos la conductancia de hoja $G(T)$.

La Figura 4.21 presenta el $\ln(W(T) \times G(T))$ frente al $\ln(T)$ para las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} así como sus respectivos ajustes lineales. Es importante remarcar que en el caso de la muestra de 10^{15} cm^{-2} se realiza el ajuste para el rango de temperaturas correspondiente al observado en la Figura 4.19 en el que identificábamos claramente la fase metálica. Por otro lado, hay que recordar que ese rango de temperaturas es en el que observamos como la concentración de portadores permanecía constante e independiente de la temperatura en la Figura 4.16, corroborando nuevamente un comportamiento metálico. Por el contrario, para la muestra de 10^{16} cm^{-2} podemos utilizar un rango de temperaturas mayor ya que esta muestra presentaba un claro comportamiento metálico para temperaturas inferiores a 40 K. De las pendientes obtenidas en los ajustes lineales, obtenemos un valor de $z = 2.30 \pm 0.03$ para la muestra de 10^{15} cm^{-2} y un valor muy parecido de $z = 2.31 \pm 0.15$ para la muestra de 10^{16} cm^{-2} . Este valor de z es muy cercano al valor de $z = 2$, dependencia con la temperatura bien conocida por describir la dispersión por efecto Kondo debida a momentos magnéticos locales.¹⁰⁸ Este efecto también ha sido observado en sistemas 2D de electrones estudiados en silicio en el canal de un transistor de efecto de campo de tecnología metal-óxido-semiconductor.¹⁰⁹ Por tanto, se sugiere que esta característica proporciona una evidencia directa de la presencia de momentos magnéticos locales en el sistema de silicio supersaturado con vanadio. Esta evidencia no había sido analizada previamente en sistemas similares en los que se estudió la transición aislante metal mediante la supersaturación de silicio mediante impurezas profundas, como es el caso de silicio supersaturado con azufre,⁹⁷ silicio supersaturado con selenio,¹¹⁰ o silicio supersaturado con titanio.⁷⁹

Todos estos resultados confirman la observación de la transición aislante – metal en muestras de silicio supersaturado con vanadio en donde el parámetro de variación ha sido la concentración de átomos de vanadio. Tal y como se describió en el capítulo 3, las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} presentan respectivamente concentraciones de vanadio por debajo del límite de Mott o lo superan muy ligeramente en una capa muy fina de 7 nm. Con estas características, estas muestras no cumplen las condiciones teóricas para que una banda de estados hubiese emergido de los estados discretos y localizados de los átomos de vanadio. Esto concuerda con los resultados

4.7 EFECTO DE LA DOSIS DE IMPLANTACIÓN: TRANSICIÓN AISLANTE – METAL

experimentales obtenidos en las medidas de transporte eléctrico, en donde observamos que estas muestras no presentan diferencias significativas con las propiedades de un sustrato de silicio de referencia, concluyendo que no se ha formado ninguna estructura ni material adicional que alterase el transporte. Por otro lado, de los resultados de transporte para estas muestras a muy bajas temperaturas, se ha identificado el tipo de transporte correspondiente a una fase aislante y se ha observado como la longitud de localización de la función de onda de los electrones se incrementaba al aumentar la concentración de vanadio en la muestra. Este resultado apoya la teoría de formación de una banda de impurezas profundas a medida que aumenta la concentración de impurezas en el sistema.

Por el contrario, las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm⁻² sí que mostraban concentraciones de vanadio superiores al límite teórico de la transición aislante – metal. Concretamente, la muestra implantada con 10^{15} cm⁻² presentaba una capa de unos 20 nm de espesor mientras que la muestra implantada con 10^{16} cm⁻² exhibía una capa de unos 95 nm con concentraciones por encima del límite de Mott. En esta situación, estas muestras cumplen con los requisitos para que se haya formado un material de banda intermedia en la capa de silicio supersaturado. Esto concuerda claramente con los resultados obtenidos en las propiedades de transporte de la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm⁻², en la que se corroboran todas las propiedades de transporte que se asocian a una bicapa de material de BI / sustrato de silicio (desacoplo eléctrico, cambio de signo de los portadores a muy baja temperatura y transporte semimetálico en el régimen de desacoplo).

El hecho de que en la muestra de 10^{15} cm⁻² no se haya observado el cambio de signo a bajas temperatura a pesar de corroborarse el comportamiento metálico puede ser explicado si tenemos en cuenta la definición de que una banda intermedia ha de ser una banda estrecha en energías. El tipo de portadores de la banda depende de la curvatura de la misma, tal y como viene definido por su masa efectiva. Al estar tratando con una banda tan estrecha, la formación y curvatura de la misma puede ser una característica que no quede del todo bien definida. Es más, las propiedades de esta banda serán muy sensibles a la densidad y distribución espacial de los átomos de vanadio introducidos, parámetros que en última instancia dependerán del proceso de fabricación (dosis de implantación, en este caso). Este argumento puede justificar que en unos casos se

obtengan como portadores mayoritarios huecos y en algunos casos electrones en la banda intermedia.

4.8 ANÁLISIS DE LA HOMOGENEIDAD DE LA INTERFAZ MATERIAL DE BI / SUSTRATO DE Si

Tal y como hemos visto a lo largo de este capítulo, el proceso de desacoplo eléctrico de la bicapa ha presentado una dependencia muy importante con la densidad de energía del pulso láser. Se ha propuesto como explicación, que diferentes densidades de energía del pulso láser profundicen distancias diferentes en la capa implantada, modificando por tanto diferentes regiones de las colas de implantación, posible origen del bloque eléctrico.

En el apartado 0 observamos que, en el rango de temperaturas correspondiente al bloqueo eléctrico, las curvas de conductancia de hoja calculadas mediante el modelo eléctrico de bicapa no se ajustaban satisfactoriamente a las curvas experimentales, prediciendo un proceso de desacoplo eléctrico mucho más abrupto que el que en realidad tenía lugar (Figura 4.9). Como posibilidad para explicar esta discrepancia, en la

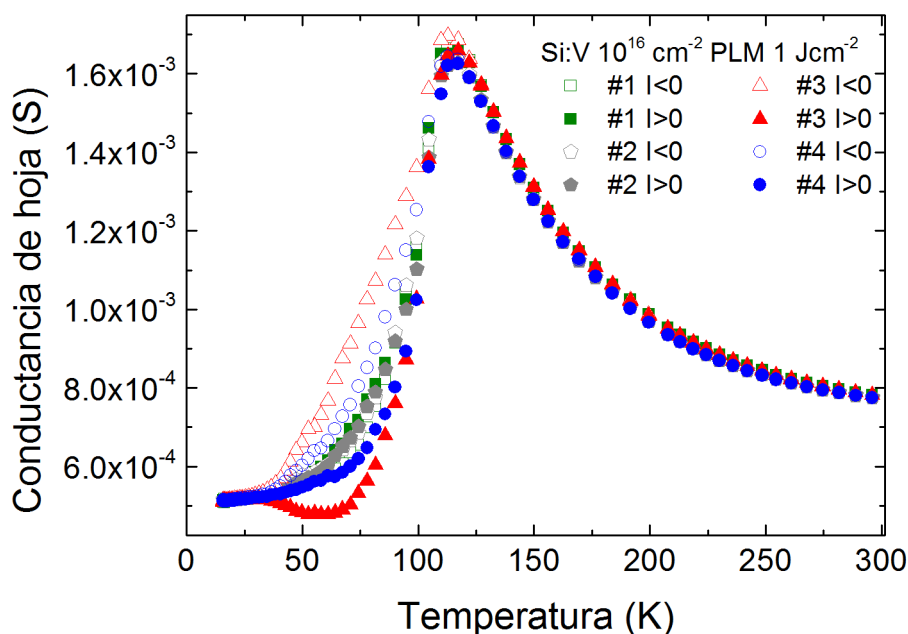


Figura 4.22 Valores de las 8 configuraciones de medida de la conductancia de hoja en función de la temperatura para la muestra de Si supersaturada con V implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesada mediante PLM con una densidad de energía de 1 Jcm^{-2} .

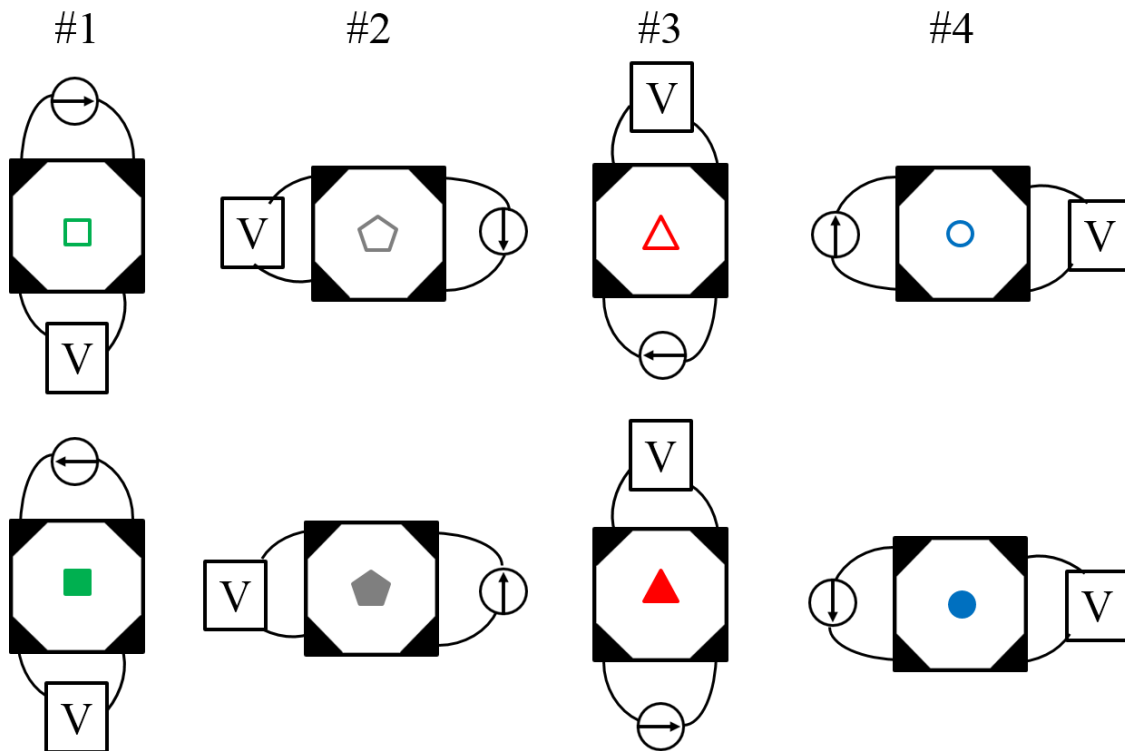


Figura 4.23 Esquema que ilustra las 8 configuraciones de medida de la conductancia de hoja en la configuración de van der Pauw, indicando el símbolo correspondiente a cada medida mostrada en la Figura 4.22.

Ref.⁷⁵ se propuso que su origen podía deberse a una conducción parásita a través de los bordes de la muestra, de tal manera que cuando la resistencia transversal en la interfaz se hace muy grande, una cierta fracción del transporte podía estar teniendo lugar a través de los bordes de la muestra, presentando por tanto un proceso de desacoplo mucho más suave que el predicho por el modelo.

Con el fin de ahondar en el origen de este efecto, se han aprovechado las ventajas que presenta el método de medida de la conductancia de hoja en la configuración de van der Pauw. Concretamente, tal y como se expuso en el apartado 2.4.1, el valor de la conductancia de hoja del material se obtiene a partir de un total de 8 medidas. Para cada una de las cuatro configuraciones de medida, se introduce la corriente en ambas direcciones. Por lo tanto, se plantea desglosar la medida de conductancia de hoja en función de la temperatura en las 8 medidas y analizar concretamente cómo se comporta cada una de las configuraciones en el rango de temperaturas del desacoplo.

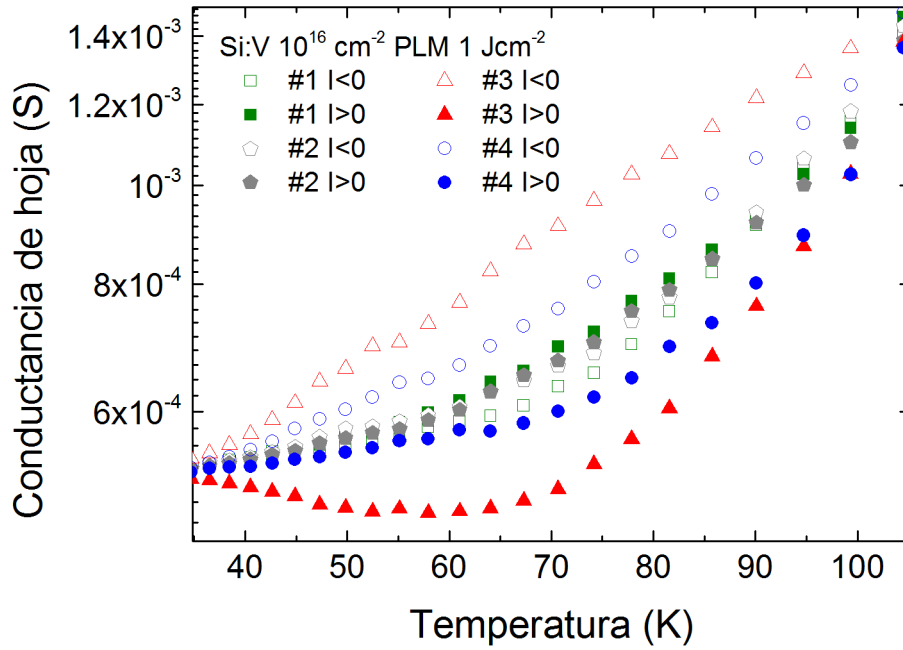


Figura 4.24 Zoom realizado en la región del desacoplo eléctrico de los datos presentados en la Figura 4.22.

En la Figura 4.22, se representan las ocho medidas de conductancia de hoja realizadas sobre la muestra de silicio implantada con vanadio con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesada posteriormente mediante un pulso láser de 1 Jcm^{-2} . Cada uno de los caminos de conductancia de hoja se ha identificado con un símbolo concreto, y a su vez, el esquema de la Figura 4.23 expone la definición de cada una de las configuraciones asociadas a cada símbolo.

Se ha seleccionado esta muestra en concreto por varias razones. Por un lado, con esta dosis de implantación se supera ampliamente el límite de Mott y se observan claramente todas las características de transporte eléctrico asociadas a un material de BI. Por otro lado, el factor geométrico de esta muestra es prácticamente igual a la unidad, lo que significa que la muestra es prácticamente un cuadrado perfecto. Este hecho supone que las ocho conductancias de hoja deberían presentar valores prácticamente idénticos y, por tanto, nos facilitará el análisis de los resultados expuestos en la Figura 4.22.

Podemos observar claramente tres regiones en función de la temperatura donde el conjunto de las 8 conductancias de hojas presentan comportamientos distintos. En las regiones de acoplo total (rango de temperaturas de $300 - 120 \text{ K}$) y de desacoplo total (rango de temperaturas de $35 - 14 \text{ K}$) las 8 configuraciones presentan valores muy similares de conductancia de hoja, lo cual era lo esperable teniendo en cuenta que el

4.8 ANÁLISIS DE LA HOMOGENEIDAD DE LA INTERFAZ MATERIAL DE BI / SUSTRATO DE Si

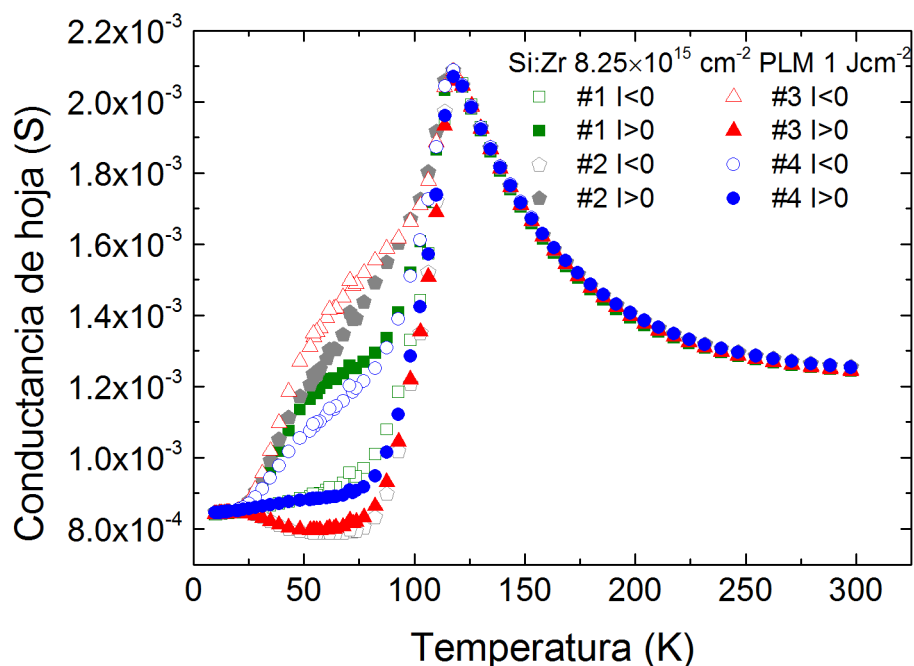


Figura 4.25 Análisis de las 8 configuraciones de la conductancia de hoja en función de la temperatura para la muestra de Si implantada con Zr con la dosis de 8.25×10^{15} , energía de 49 keV y posteriormente procesada a 1 Jcm^{-2} de densidad de energía de PLM.

factor geométrico es casi la unidad. Sin embargo, en el rango de temperaturas de 120 – 35 K, correspondiente al proceso de desacoplo eléctrico, las 8 configuraciones muestran valores de conductancia de hoja diferentes. Unas configuraciones presenta un proceso de desacoplo mucho más abrupto, pasando en un rango de temperaturas pequeño del acoplo total al desacoplo total, mientras otras configuraciones reproducen un proceso de desacoplo mucho más suave. El promedio de las 8 configuraciones de medida produce una conductancia de hoja con un desacoplo suave que no se ajusta de manera satisfactoria al modelo de conducción teórico.

Gracias al esquema de la Figura 4.23 y prestando atención a los diferentes caminos de corriente y a las configuraciones a las que se corresponden en la Figura 4.22, es posible identificar una importante simetría. Para apreciar más claramente esta simetría, la Figura 4.24 presenta una ampliación en la región de interés.

Es posible apreciar como las curvas de conductancia de hoja presentan una simetría dependiente de la configuración. Para la misma configuración de medida, los valores de conductancia de hoja dependen de la polarización de medida, de tal manera que presentan valores extremos en torno a la que sería la conductancia promedio de todas las configuraciones. Esta característica es muy notable para la configuración 3, a

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

continuación también se aprecia para la configuración 4 y finalmente es posible observarlo en el resto de configuraciones, aunque de manera menos notable.

Teniendo en cuenta que una misma configuración de medida implica que la fuente de corriente se encuentra conectada a los mismos terminales de la muestra para ambas polarizaciones, sería de esperar que, si existe un camino alternativo de corriente por los laterales de la muestra, ambas polarizaciones presenten los mismos niveles de conductancia de hoja. Sin embargo, lo observado en la Figura 4.24 es lo contrario. Esta observación desecha la posibilidad argumentada en la Ref.⁷⁵ en donde se propone que las diferencias con el modelo eléctrico se deban a una conducción por los laterales de la muestra.

La posibilidad que se propone en esta tesis, es que en el rango de temperaturas del desacoplo, que es cuando los valores de resistencia transversal entre la capa implantada y el sustrato de silicio crecen de manera exponencial, no lo hagan por igual a lo largo de toda la interfaz de la muestra. Es decir, que puedan existir inhomogeneidades locales a lo largo de toda la superficie de la interfaz, de manera que el proceso de desacoplo se vea alterado por dichas inhomogeneidades. La presencia de estas inhomogeneidades daría lugar a que, dependiendo de las propiedades de la interfaz bajo el contacto y en los alrededores, la resistencia transversal experimentada pueda ser más o menos intensa para la misma temperatura.

Este efecto ha sido observado en otras muestras de Si supersaturado con V así como en muestras supersaturadas con otros metales de transición, tal y como se muestra para el caso de Si supersaturado con Zr en la Figura 4.25.

4.9 CONCLUSIONES

Se han analizado las propiedades de transporte de los nuevos materiales de BI fabricados mediante implantación iónica de V, Cr o Zr y posterior proceso láser PLM.

Los nuevos materiales han exhibido propiedades similares de transporte eléctrico a las asociadas a una bicapa de material de BI / sustrato de Si ya estudiadas previamente a esta tesis en el material de Si supersaturado con Ti: conducción semimetálica a bajas temperaturas, valores bajos de movilidad a bajas temperaturas,

cambio de signo en los portadores mayoritarios y efecto de desacoplo eléctrico de la bicapa dependiente de la temperatura.

Se han apreciado diferencias en las propiedades de conducción de los diferentes materiales de BI obtenidos en función del metal de transición utilizado. Este resultado es interesante a la hora de permitir obtener materiales de BI con unas propiedades de transporte específicas para una posible futura aplicación electrónica.

Se han analizado las propiedades de transporte eléctrico de muestras de Si implantado con Si en las mismas condiciones de fabricación que las muestras de Si supersaturado con metales de transición. No se han obtenido propiedades de transporte diferentes a las de un sustrato de Si virgen de referencia. Esta observación permite concluir que las propiedades de transporte observadas en las muestras de Si supersaturado con metales de transición no son debidas a los defectos estructurales remanentes tras el proceso tecnológico de fabricación.

El estudio de la influencia de la densidad de energía del PLM en el proceso de desacoplo eléctrico ha obligado a reinterpretar la naturaleza del bloqueo eléctrico de la bicapa. La nueva interpretación sugiere que el fenómeno responsable del bloqueo eléctrico es el atrapamiento y recombinación de portadores de carga en la región de la interfaz entre el material de BI y el sustrato de Si. Este fenómeno crearía una barrera energética en la interfaz. Esta región correspondería con las colas de implantación, zonas del material con concentraciones del metal de transición correspondiente inferiores al límite teórico de formación de la BI. Por tanto, en estas regiones los metales de transición estarían actuando como centros de atrapamiento y recombinación de carga. Las diferentes densidades de energía de PLM modifican y redistribuyen de formas diferentes esta región, modificando por tanto la energía de activación del bloqueo.

Se ha analizado la aplicación de la regla de Meyer y Neldel a la ecuación de Arrhenius que describe la activación del bloque eléctrico. Se ha realizado este estudio para todos los metales de transición analizados en esta tesis, obteniéndose una dependencia entre el factor preexponencial del bloqueo G_0 y la energía de activación de la barrera ΔE de más de 15 órdenes de magnitud. La energía de Meyer y Neldel obtenida de 22 meV es del orden de la energía de los fonones en Si. Este resultado estaría en acuerdo con la teoría de la MEE, apoyando la hipótesis de que la excitación

4 PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

fundamental asociada al proceso de conductancia transversal a través de la barrera son los fonones de la red cristalina del silicio.

El análisis de la transición aislante – metal se ha llevado a cabo en las muestras de Si:V mediante la variación de la dosis de implantación. Aquellas muestras con concentraciones de vanadio inferiores al límite de la transición presentaron un transporte en la fase aislante determinado por el régimen de transporte VRH-ES (Efros y Shklovskii). En estas muestras resultó muy interesante observar como la longitud de localización de la función de onda de los portadores de carga se incrementaba desde los 33 nm hasta los 41 nm a medida que aumentaba la concentración de vanadio en las láminas, en total acuerdo con la teoría de formación de materiales de BI mediante centros profundos. Por otro lado, las muestras que presentaban concentraciones de vanadio superiores al límite de la transición de Mott, exhibieron un claro comportamiento metálico de la conductividad. Del estudio de la dependencia de la conductividad con la temperatura en el régimen metálico se obtuvo información del mecanismo de dispersión, que fue asociado al efecto Kondo proporcionando una evidencia directa de la presencia de momentos magnéticos locales en el sistema de silicio supersaturado con vanadio.

Por último, el análisis de las diferentes configuraciones de van der Pauw de la conductancia de hoja con la temperatura ha permitido concluir que existe un cierto grado de inhomogeneidad en las propiedades del bloqueo eléctrico a lo largo de toda la superficie de la interfaz material de BI / sustrato de Si.

5 PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS

5.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se analizarán las propiedades optoelectrónicas de los materiales de Si supersaturado con los metales de transición. La información extraída de este capítulo será de vital importancia para estudiar el potencial de estos materiales como fotodetectores de infrarrojo basados en silicio.

Comenzaremos el capítulo exponiendo los fundamentos teóricos y experimentales en los que se basarán los posteriores análisis de las propiedades optoelectrónicas. A continuación se analizará en profundidad la fotoconductividad *sub-bandgap* de una muestra de Si virgen de referencia, con el objetivo de identificar correctamente todos los procesos que puedan producir fotorrespuesta *sub-bandgap* en Si. Asimismo, estudiaremos la fotoconductividad *sub-bandgap* de muestras de Si implantado con Si, para comprender la influencia que los defectos estructurales puedan llegar a tener en esta propiedad. Tras estos apartados estaremos preparados para analizar la fotorrespuesta *sub-bandgap* de las muestras de Si supersaturado con metales de transición y estudiarla en función de la temperatura. Se estudiará a fondo la influencia que la iluminación IR tiene en el proceso de bloqueo eléctrico de la bicapa así como su relación con la nueva interpretación del modelo eléctrico de transporte dada en el punto 0. Por último, del análisis de los transitorios de relajación de la fotoconductividad en conjunto con los resultados de fotoconductividad espectral se extraerá importante información relativa a la posible posición energética de la BI en el seno del gap del Si.

5.1.1 Fundamentos teóricos y conceptos previos

Previamente a exponer los resultados obtenidos en el análisis de las propiedades optoelectrónicas de las láminas de silicio supersaturadas con metales de transición, es necesario presentar los conceptos básicos y fundamentos de la teoría de fotoconductividad en materiales semiconductores.

Muchos de los fenómenos optoelectrónicos son descritos haciendo uso de un conjunto de conceptos básicos relacionados con los procesos electrónicos en semiconductores. Estos conceptos incluyen la absorción óptica, mediante la cual se

5 PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS

crean los portadores libres, el transporte eléctrico por el cual los portadores libres contribuyen a la conductividad del material, y la captura de portadores libres dando lugar al proceso de recombinación o de atrapamiento de cargas.

La absorción óptica es descrita cuantitativamente mediante el coeficiente de absorción del material, $\alpha(\lambda)$. En el caso más simple, obviando efectos de reflexión o de interferencia, si luz descrita por un flujo de fotones ϕ_0 ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) a una determinada longitud de onda λ , incide en un semiconductor de espesor t , con coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$, el flujo de fotones transmitido ϕ_T vendrá dado aproximadamente por la ley de Beer-Lambert:¹¹¹

$$\phi_T = \phi_0 e^{-\alpha t} \quad (5.1)$$

Por lo tanto, el número de fotones absorbidos en el espesor t vendrá dado por,

$$\phi_A = \phi_0 (1 - e^{-\alpha t}) \quad (5.2)$$

Definiendo la eficiencia cuántica, η , como la razón entre el número de pares electrón – hueco generados por fotón incidente, podemos escribir la velocidad de generación de portadores:

$$g = \eta \phi_0 (1 - e^{-\alpha t}) / t \quad (5.3)$$

Que vendrá dada en unidades de $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Por otro lado, todo portador fotogenerado tendrá una cierta probabilidad de recombinarse. La tasa de recombinación será directamente proporcional al número de portadores libres fotogenerados Δn , e inversamente proporcional al tiempo de vida de dicho portador, τ :

$$r = \frac{\Delta n}{\tau} \quad (5.4)$$

En el estado estacionario de un semiconductor bajo iluminación, la tasa de recombinación deberá igualar a la tasa de generación, de donde llegamos a la siguiente relación básica:

$$\Delta n = g\tau \quad (5.5)$$

Esta relación resulta ser fundamental en la discusión de todos los fenómenos optoelectrónicos. Enuncia que la densidad media de una especie presente en un

momento determinado viene dada por el producto de la velocidad a la cual la especie es fotogenerada por el tiempo de vida medio de un miembro de la especie. En el caso de que más de un tipo de recombinación esté teniendo lugar en el material, las tasas individuales de los procesos de recombinación han de sumarse de forma inversa (al tratarse de fenómenos independientes).

Una vez definidos los conceptos de absorción, generación y recombinación veamos cómo se relacionan con la fotoconductividad en un material semiconductor.

En un semiconductor en equilibrio y en oscuridad con electrones y/o huecos libres, la conductividad vendrá dada por

$$\sigma_{os} = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (5.6)$$

Bajo la iluminación, esta conductividad se verá incrementada por la fotoconductividad, $\Delta\sigma$

$$\sigma_{il} = \sigma_{os} + \Delta\sigma \quad (5.7)$$

Consideremos por simplicidad el caso de un tipo de portador mayoritario. Tendremos en oscuridad que $\sigma_{os} = q\mu n$ y bajo iluminación:

$$\sigma_{os} + \Delta\sigma = q(\mu + \Delta\mu)(n + \Delta n) \quad (5.8)$$

Permitiendo así que tanto la movilidad como la concentración de portadores se vean modificadas por la excitación luminosa. Desarrollando la expresión anterior nos queda:

$$\Delta\sigma = q\mu\Delta n + q\Delta\mu(n + \Delta n) \quad (5.9)$$

Introduciendo en la expresión anterior la ecuación (5.5) del estado estacionario, y suponiendo un régimen de fotogeneración de baja inyección $\Delta n \ll n$, nos queda:

$$\Delta\sigma = q\mu g\tau + qn\Delta\mu \quad (5.10)$$

En los estudios de propiedades optoelectrónicas de los materiales semiconductores, en términos generales, no se suele analizar la posibilidad de que la movilidad varíe con la iluminación. Por lo tanto, en esta tesis se supondrá que la

principal variación de fotoconductividad vendrá dada por un incremento de la concentración de portadores, siendo la ecuación a utilizar mayoritariamente la siguiente:

$$\Delta\sigma = q\mu g\tau \quad (5.11)$$

Únicamente en aquellos casos en los que sea razonable suponer que la movilidad de portadores se ha visto afectada de manera notable por la iluminación, se aceptará esta posibilidad.

La variación de la movilidad con la iluminación, aun siendo el proceso menos común, se puede producir por una variedad de diferentes mecanismos. La variación en la movilidad debida a impurezas ionizadas puede verse alterada por la iluminación, ya sea a través de una variación en la concentración de dichas impurezas o a través de un cambio en la sección eficaz de dispersión de las mismas. También es posible que en un material policristalino, donde la movilidad viene afectada por las barreras de potencial que se producen en las fronteras entre granos, la fotoexcitación reduzca la altura de estas barreras así como la anchura de vaciamiento en los granos adyacentes, dando lugar a un incremento de la movilidad. Por último, la fotoexcitación podría promover un portador de carga de una banda caracterizada por una determinada movilidad a una banda con una movilidad diferente.

5.1.2 Configuración de van der Pauw aplicada a medidas de fotoconductividad

El objetivo de este capítulo es el de medir y analizar los cambios de conductividad que se producen en el Si supersaturado con metales de transición al ser este iluminado con radiación infrarroja. Una de las formas más habituales para realizar este tipo de medidas consiste en contactar eléctricamente el material con nuestros equipos de medidas mientras el mismo es situado bajo la radiación de luz. Realizar contactos eléctricos sobre un material semiconductor es un paso importante en el proceso de medida, puesto que es muy importante seleccionar los metales de contacto con el fin de que su carácter influya de la menor forma posible en los resultados experimentales. Es importante conocer si los contactos introducen una resistencia de contacto no despreciable o si presentan un comportamiento rectificante. El

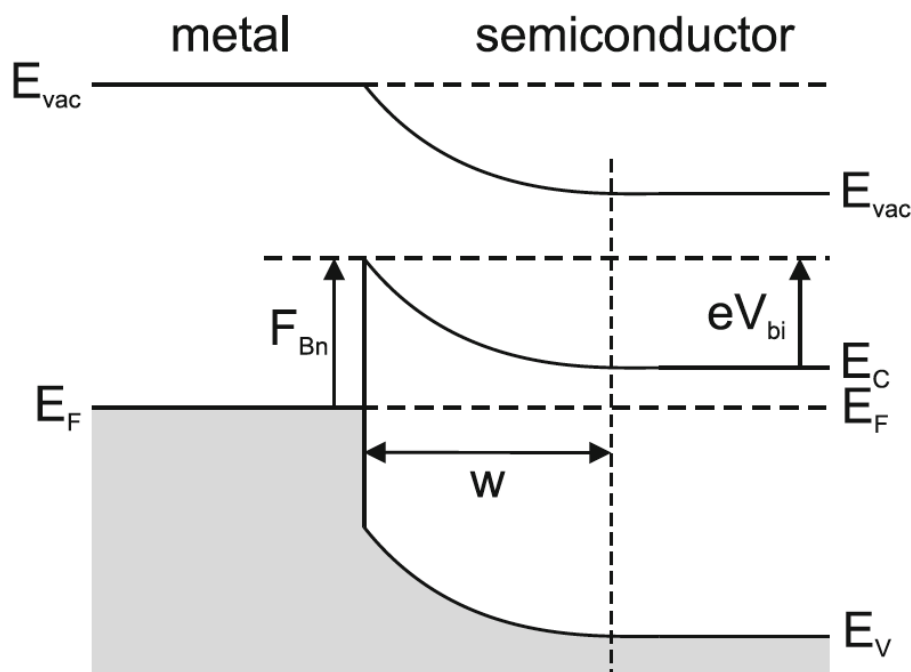


Figura 5.1 Esquema de la estructura de bandas correspondiente a una unión metal / semiconductor, utilizada para explicar el fenómeno de fotoemisión interna.

desconocimiento de estas características puede llevarnos a conclusiones incorrectas sobre las propiedades fotoconductoras del material que estamos analizando.

Un caso crítico es el del efecto de fotoemisión interna en contactos metal-semiconductor rectificantes. La Figura 5.1 presenta un esquema de esta situación. El montaje consistiría en contactar el material semiconductor que queremos estudiar y polarizarlo con una fuente de tensión constante mientras medimos la corriente. Al iluminar el material y debido al cambio de conductividad que este experimentaría, mediríamos un cambio en el valor de corriente, que relacionaremos con la fotoconductividad. Sin embargo, esta suposición de partida sería falsa en el caso de tener un contacto rectificante. Debido al efecto de fotoemisión interna, fotones con energía suficiente como para superar la barrera de contacto entre el metal y el semiconductor, serían capaces de promover electrones desde el metal hacia el semiconductor, produciendo un aumento de la corriente. Este aumento de la corriente es totalmente independiente del cambio de conductividad que se haya podido experimentar en el material semiconductor, lo que estaría falseando nuestras medidas de fotoconductividad. De hecho, el principio de fotoemisión interna en uniones Schottky es la base de un tipo de fotodetectores preparados para detectar luz de energía menor a la del gap del semiconductor que forma el dispositivo.^{3, 112, 113}

5 PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS

En esta tesis, se ha decidido utilizar la configuración de van der Pauw con el fin de minimizar en todo lo posible la influencia de los contactos en las medidas de fotoconductividad presentadas. Al utilizar esta configuración para medir fotoconductividad, los efectos de los contactos únicamente afectarán a la tensión utilizada por la fuente de corriente constante para fijar la corriente que fluya por la muestra. Esta corriente predeterminada y las propiedades del material son las que fijarán los valores de tensión medidos en los contactos opuestos a los que se introduce la corriente. Por lo tanto, únicamente el cambio en las propiedades intrínsecas del material al ser iluminado alterarán los valores de tensión medidos en la configuración de van der Pauw.

El método de van der Pauw nos proporcionará los valores de conductancia de hoja en oscuridad como (Figura 2.19),

$$G_{os} = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{I}{V_{os}} \quad (5.12)$$

Donde G_{os} es la conductancia de hoja en oscuridad, I es la corriente introducida en la muestra y V_{os} es la tensión medida en oscuridad. Al iluminar el material, se producirá un cambio en la conductividad del mismo, el cual se manifestará en una variación de la tensión ΔV con respecto a la tensión de oscuridad, es decir:

$$G_{il} = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{I}{V_{os} + \Delta V} \quad (5.13)$$

Por lo tanto, la fotoconductancia de hoja definida como $\Delta G = G_{il} - G_{os}$, vendrá dada por:

$$\Delta G = G_{os} \left(\frac{-\Delta V}{V_{os}} \right) \quad (5.14)$$

Para llegar a la expresión anterior se ha tenido en cuenta que $\Delta V \ll V_{os}$. El signo menos en el segundo miembro de la ecuación anterior indica un desfase de 180° , es decir, un incremento de conductancia de hoja viene dado por una disminución de la tensión medida en la configuración de van der Pauw con respecto al estado de oscuridad.

Los valores de ΔV serán obtenidos mediante el uso del amplificador *Lock-in*, que nos proporcionará directamente la variación de la tensión de van der Pauw entre el estado de oscuridad y el estado de iluminación. Por otro lado G_{os} y V_{os} serán fácilmente obtenidos de las medidas de van der Pauw en oscuridad.

Dado que nuestro sistema de excitación luminosa (fuente Global y monocromador) no presenta un espectro de irradiancia plano, será necesario normalizar la magnitud ΔG al número de fotones que alcanzan la superficie de la muestra por unidad de tiempo para cada longitud de onda de la luz. Como vimos en el capítulo de técnicas experimentales, el proceso de calibración del sistema nos proporciona la curva espectral de irradiancia en Wcm^{-2} . Con el fin de obtener el flujo de fotones ϕ_0 , bastará con transformar la energía en julios a unidades de electronvoltio y dividir esta magnitud por la energía individual de cada fotón para cada longitud de onda expresada en electronvoltio. La energía de cada fotón a una determinada longitud de onda la obtendremos usando la ley de Planck:

$$E_{\text{fotón}} = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (5.15)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la onda de luz, c representa la velocidad de la luz en el vacío y por último λ es la longitud de onda de la luz. De esta manera, la magnitud que principalmente representaremos en este capítulo será la fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidente, $\Delta G/\phi_0$, que nos informará de la variación de conductancia que experimenta el material por fotón incidente en la unidad de tiempo y área, en unidades de Scm^2s .

Para finalizar esta sección es necesario relacionar la magnitud ΔG con las propiedades fundamentales del material. Combinando las ecuaciones (5.3) y (5.11) y teniendo en cuenta que $\Delta G = \Delta\sigma t$, tendremos:

$$\Delta G = q\mu\tau\eta\phi_0(1 - e^{-\alpha t}) \quad (5.16)$$

Podemos desarrollar el término exponencial de la expresión anterior en serie de Taylor y quedarnos únicamente con el primer término del desarrollo si hacemos la suposición de que $\alpha t \ll 1$. Esta suposición es adecuada para fotones de energía menor que 1.1 eV (gap del Si) tanto para el sustrato de silicio como para la capa de silicio supersaturado. En el primer caso, el sustrato de silicio presentará valores del coeficiente

5 PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS

de absorción prácticamente nulos para energías de los fotones *sub-bandgap*, que será el área de interés en este capítulo ($\alpha = 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ para energías de 0.89 eV).¹¹⁴ Por otro lado, para la capa supersaturada el espesor será menor a 10^{-5} cm^{-1} mientras que podemos estimar que α presentará valores del orden de $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ si suponemos que sus propiedades de absorción serán similares a las medidas en muestras de silicio supersaturado con titanio.²⁶

Tendremos entonces

$$\frac{\Delta G}{\Phi_0} = q\mu\tau \frac{\Delta n}{\Phi_0} = q\mu\eta\alpha\tau \quad (5.17)$$

Es decir, que la magnitud que analizaremos en los sucesivos apartados de este capítulo será directamente proporcional al producto $\alpha\tau$, el cual es de vital importancia a la hora de describir las propiedades fotodetectoras de un material determinado.

5.1.3 Transitorio de fotoconductividad

En esta sección analizaremos los conceptos básicos relacionados con la dinámica temporal del proceso de fotoconductividad.

Tras someter a un material semiconductor a la excitación lumínica, dos procesos competirán hasta alcanzar el estado estacionario: la tasa de fotogeneración g y la tasa de recombinación $\Delta n/\tau$,

$$\frac{dn}{dt} = g - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (5.18)$$

Este es el caso más simple, en el que una vez alcanzado el estado estacionario ($dn/dt = 0$), obtendremos la ecuación básica del análisis de fotoconductividad, $\Delta n = g\tau$.

En presencia de trampas, la dinámica de los procesos fotoconductivos se ve alterada. Pero previamente a introducir sus efectos, es importante definir correctamente su naturaleza. Una trampa no es más que un nivel o centro creado en el gap del semiconductor. Puede ser creado por defectos puntuales estructurales, como vacantes o intersticiales, o también formarse a partir de los estados de carga que introducen impurezas no propias en el semiconductor. Su papel principal es el de atrapar carga

libre, pero sin promocionar su recombinación con el portador de signo contrario. Es decir, la trampa mantiene atrapado al portador un tiempo determinado antes de volver a emitirlo a la banda a la que pertenecía. De hecho, un nivel concreto puede actuar como centro de recombinación o como trampa, y su carácter vendrá determinado por el nivel de demarcación en el gap del semiconductor. La posición del nivel de demarcación será una función principalmente de la temperatura del semiconductor. El tiempo que una trampa mantiene atrapado un portador antes de devolverlo a la banda a la que pertenecía será una función de la profundidad de la trampa en el gap del semiconductor y de la temperatura del mismo. Del estudio de los procesos transitorios será posible extraer información variada de las propiedades de las trampas, como su profundidad o distribución en el gap del semiconductor así como sus secciones eficaces de captura.¹¹⁵

A continuación, es necesario comprender de qué manera una trampa alterará la dinámica del proceso de fotoconductividad. Al iluminar un material con trampas, estas podrán comenzar a atrapar portadores fotogenerados, hasta llegar el momento en el que todas las trampas se saturen o se alcance el estado estacionario. Cuando se apague la excitación lumínica externa ($g = 0$), se iniciará el transitorio de decaimiento o de relajación. Este proceso se verá controlado principalmente por la dinámica de excitación térmica de la trampa. Efectivamente, todo portador minoritario que haya sido atrapado por una trampa, no podrá recombinarse con su correspondiente pareja de signo contrario, lo cual dará lugar a una fotoconductividad remanente en el material. Una vez la trampa sea excitada térmicamente, devolverá al portador hacia su banda correspondiente y se producirá la recombinación banda – banda con el portador contrario. En esta descripción se ha supuesto que no existe reatrapamiento, es decir, todo portador excitado de la trampa hacia alguna de las bandas es inmediatamente recombinado con su portador de signo contrario. Para suponer esta condición, se acepta que el tiempo de vida es mucho más pequeño que el tiempo correspondiente a los procesos de atrapamiento.

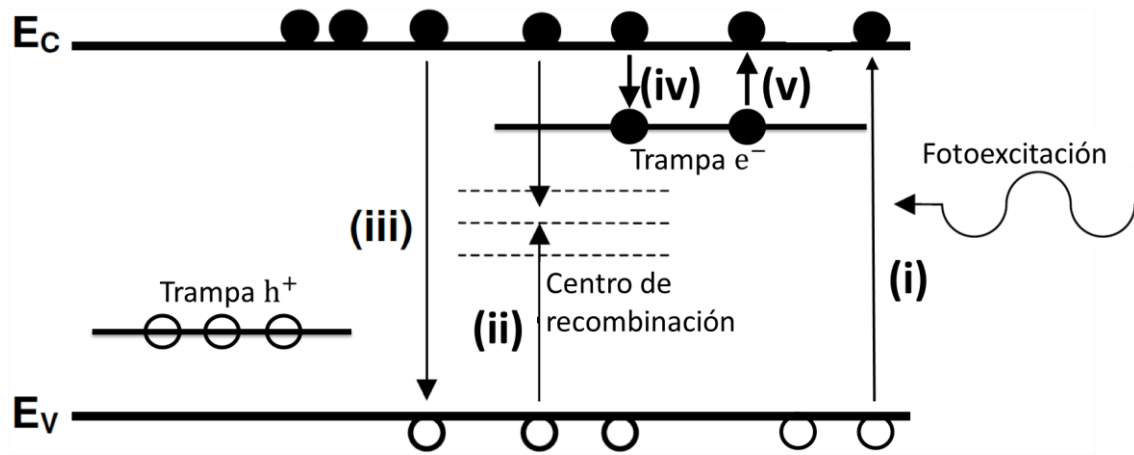


Figura 5.2 Diagrama de los procesos optoelectrónicos de generación, recombinación y atrapamiento de cargas en un semiconductor.

La Figura 5.2 presenta un diagrama de bandas de un semiconductor que permite visualizar todos los procesos optoelectrónicos de generación, recombinación y atrapamiento de cargas comentado hasta ahora:

- i. Fotoexcitación de portadores de carga banda-banda.
- ii. Recombinación de portadores a través de un centro de recombinación.
- iii. Recombinación de portadores banda-banda.
- iv. Atrapamiento de un electrón. Mientras este electrón se encuentre en la trampa no podrá ser recombinado con el hueco correspondiente, creando un exceso de huecos igual al número de electrones atrapados.
- v. Emisión térmica del electrón hacia la BC. Tras un tiempo de relajación que dependerá de la temperatura del material así como de la profundidad de la trampa, el electrón será emitido hacia la BC. Una vez en la BC podrá ser recombinado con el electrón correspondiente.

La ecuación completa que incluye el efecto de las trampas es la siguiente:^{115, 116}

$$\frac{dn}{dt} = g - n\beta(N_T - N) + NN_c\beta e^{\frac{-(E_t)}{kT}} - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (5.19)$$

Donde n representa la concentración de portadores libres, β representa el producto de la velocidad térmica de los portadores por la sección eficaz de captura de la trampa, N_T es la concentración total de la trampa, N es la concentración trampas llenas

(con un portador atrapado), N_c es la densidad de estados en la banda de conducción y E_t es la distancia energética de la trampa a la banda.

El segundo término del segundo miembro de la ecuación anterior representa el proceso de atrapamiento de carga por parte de la trampa mientras que el tercer término representa el proceso de excitación térmica del portador atrapado de la trampa a la banda.

Por lo tanto, cuando se analice el transitorio de decaimiento ($g = 0$) y suponiendo que no hay reatrapamiento ($n\beta(N_T - N) = 0$), tendremos:

$$\frac{dn}{dt} = NN_c\beta e^{-\frac{E_t}{kT}} - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (5.20)$$

Dado que el proceso de recombinación banda – banda lo supondremos instantáneo en comparación con el proceso de excitación térmica del portador atrapado hacia la banda correspondiente, la ecuación que finalmente dominará el transitorio de decaimiento será:

$$\frac{dn}{dt} = NN_c\beta e^{-\frac{E_t}{kT}} \quad (5.21)$$

Para resolver la ecuación anterior, supondremos que en el estado inicial, justo antes de apagar la excitación luminosa, todas las trampas se han llenado $N = N_T$. A su vez, definiremos la frecuencia de intento de escape de un portador atrapado como $\nu = N_c\beta$. El proceso de resolución se puede encontrar en el apéndice A 1. La ecuación final queda:

$$n(t) = N_T e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.22)$$

Donde τ estará relacionada con la posición energética de la trampa por su definición (apéndice A 1):

$$\tau = \frac{1}{\nu} e^{\frac{E_t}{kT}} \quad (5.23)$$

En el caso de una distribución discreta de trampas la ecuación (5.22) tendría que englobar la suma de la contribución de cada trampa:

$$n(t) = \sum_i N_{T,i} e^{\frac{-t}{\tau_i}} \quad (5.24)$$

En este caso el sentido físico es claro: cada trampa participa en el decaimiento lento de la fotoconductividad con una constante de tiempo τ_i asociada al proceso activado térmicamente de liberación de un portador de la trampa correspondiente. Por lo tanto, los transitorios de decaimiento, $n(t)$, se podrán ajustar a una suma de exponenciales simples, de donde será posible extraer las constantes de tiempo asociadas a cada trampa.

Ahora bien, cabe la posibilidad de que el material exhiba no una distribución discreta de trampas, sino una distribución continua en el gap del semiconductor. En estos casos, los transitorios de decaimiento exhiben curvas complicadas que exigen de un sumatorio de muchas exponenciales para ser ajustados correctamente. La representación de sumatorio de trampas discretas comenzará a perder significado físico frente a un escenario en el que se acepte una cierta distribución continua de trampas en el seno del gap.

Una función que ha sido utilizada ampliamente para describir procesos de relajación gobernados por una distribución continua de trampas es la llamada función exponencial *stretched* o traducido al castellano, exponencial estirada, propuesta empíricamente por Kohlrausch en el año 1847:¹¹⁷

$$n(t) = n_{os} + (n_{il} - n_{os}) e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)^\beta} \quad (5.25)$$

Donde n_{os} y n_{il} representan respectivamente la concentración en los estados de oscuridad y de iluminación, τ es la constante de tiempo efectiva y β es el exponente de estiramiento. Cuando $\beta = 1$, la expresión (5.25) se reduce a la exponencial simple. Cuando $0 \leq \beta \leq 1$, el transitorio de relajación comienza a estirarse ya que en lugar de una única constante de tiempo, entra en juego una distribución de constantes de tiempo, con las constantes de tiempo cortas responsables de la respuesta rápida para $t < \tau$, y las constantes de tiempo largas causantes de la respuesta lenta para $t > \tau$.

El origen físico fundamental de por qué esta función se ajusta de manera satisfactoria a la descripción de procesos de relajación complicados está aún en discusión, pero el hecho de que modele procesos tan distintos como la emisión de luz de

las galaxias distantes, el tamaño de las reservas petrolíferas de los Estados Unidos de América o la variación de precios diarios del mercado de divisas (FOREX),¹¹⁸ sugiere que la interpretación de esta función está asentada en un proceso físico fundamental. Algunos autores han sugerido que estos procesos transitorios aparecen de manera natural a partir de procesos puramente caóticos,¹¹⁹ mientras que en el campo de la luminiscencia de la materia condensada, la ecuación de Kohlrausch tiene unas bases sólidas asentadas en varios modelos de extinción de la luminiscencia.^{120, 121}

En cualquier caso, la característica central de la ecuación de Kohlrausch radica en que representa una cierta distribución continua de constantes de tiempo, en la medida en que describe desviaciones del comportamiento de la exponencial simple a través del parámetro β .

Matemáticamente, esta representación implicará que existe una determinada función de distribución de las constantes de tiempo, $f(\tau)$, de tal manera que

$$n(t) = \int_0^{+\infty} f(\tau) e^{\frac{-t}{\tau}} d\tau \quad (5.26)$$

Estrictamente, $f(\tau)$ es una función de densidad de probabilidad. En este caso, resulta ventajoso apreciar que el segundo miembro de la ecuación anterior es, con un conveniente cambio de variable explicado en el apéndice B 1, la transformada de Laplace de la función $f(\tau)\tau^2$.

$$n(t) = \mathcal{L}\{f(\tau)\tau^2\} \quad (5.27)$$

Esta última afirmación implica que conocido el transitorio de decaimiento $n(t)$, que en este caso vendrá dado por la exponencial *stretched*, será posible extraer la función distribución de constantes de tiempo sin más que aplicar la transformada inversa de Laplace sobre $n(t)$:^{116, 122}

$$\mathcal{L}^{-1}\{n(t)\} = f(\tau)\tau^2 \quad (5.28)$$

Una vez conocida la distribución de constantes de tiempo podremos obtener la distribución energética de trampas en el gap del semiconductor, $g(E)$, haciendo uso de la relación existente entre las constantes de tiempo de relajación de la trampa y su posición energética en el gap dada por la ecuación (5.23). De esta manera, la distribución energética de trampas vendrá dada por:

$$g(E) = f(\tau) \frac{d\tau}{dE} = f(\tau) \frac{\tau}{kT} \quad (5.29)$$

5.2 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE UN SUSTRATO DE Si DE REFERENCIA

Antes de estudiar la fotoconductividad de las láminas de silicio supersaturado con vanadio es necesario analizar la fotoconductividad espectral de un sustrato de silicio de referencia.

Para realizar este estudio en profundidad se realizaron medidas de la fotogeneración espectral en función de la temperatura de un sustrato de silicio de referencia ($n=2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\mu(300 \text{ K})=1450 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, crecido en la dirección (111), $300 \mu\text{m}$ de espesor y pulido por ambas caras). Se tomaron espectros en el rango de $1000 - 2500 \text{ nm}$ de longitud de onda lo que corresponde al rango de $1.24 - 0.5 \text{ eV}$ en energía de los fotones. Los espectros se tomaron desde temperatura ambiente hasta la menor temperatura alcanzada por el criostato de He en pasos de 25 K . Tal y como vimos en el apartado anterior, la fotoconductancia espectral es directamente proporcional a la movilidad de los portadores. La movilidad del sustrato de silicio es muy dependiente de la temperatura. Por lo tanto, con el fin de realizar una comparación absoluta de la fotogeneración espectral en función de la temperatura, se representará el incremento de portadores normalizado al flujo de fotones incidentes, $\Delta n/\phi_0 = \Delta G/(q\tau\mu\phi_0)$, en unidades de cm^{-3}s .

La Figura 5.3 presenta los resultados de $\Delta n/\phi_0$ que experimenta un sustrato de silicio de referencia para cada temperatura. Con el fin de mostrar una figura más clara se presenta una selección representativa de medidas a diferentes temperaturas.

Podemos observar como para todas las temperaturas, el sustrato de silicio presenta un claro incremento de portadores por fotón incidente para energías superiores al rango $0.95 - 1.05 \text{ eV}$ (dependiendo de la temperatura de medida). El incremento de portadores para estas energías se corresponde con el proceso de generación intrínseco banda – banda. Tal y como vimos anteriormente (ecuación (5.17)), $\Delta n/\phi_0$ es directamente proporcional al coeficiente de absorción. Para energías de los fotones

5.2 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE UN SUSTRATO DE Si DE REFERENCIA

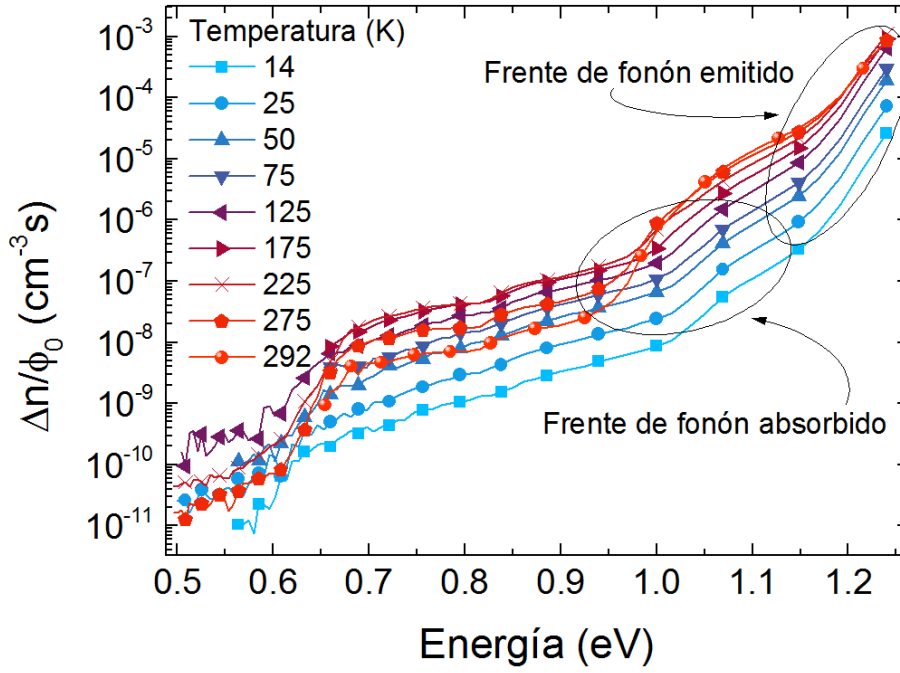


Figura 5.3 Fotogeneración de portadores espectral normalizada al flujo de fotones incidentes para un sustrato de silicio de referencia medido a diferentes temperaturas.

próximas al gap de un material semiconductor, el coeficiente de absorción se incrementa de manera muy notable.

Para poder analizar más en detalle el frente de generación banda – banda es necesario indicar que el silicio es un material de gap indirecto. En un semiconductor de gap indirecto, el mínimo de la banda de conducción no se encuentra en la misma posición de momento cristalino que el máximo de la banda de valencia. Dado que el momento de los fotones es despreciable, un electrón necesita interactuar con una segunda partícula con la que pueda intercambiar el momento necesario para realizar la transición óptica, satisfaciendo así las reglas de conservación tanto de energía como de momento. Esta segunda partícula será el fonón. Matemáticamente, estas reglas se escribirán como

$$k_{\text{final}} - k_{\text{inicial}} = \pm k_{\text{fonón}} \quad (5.30)$$

$$h\nu = E_{\text{BC}} - E_{\text{BV}} \pm E_{\text{fonón}} \quad (5.31)$$

Donde k_{final} y k_{inicial} representan los momentos del electrón final e inicial, mientras que $k_{\text{fonón}}$ representa el momento del fonón. $h\nu$ es la energía del fotón absorbido, mientras que E_{BC} , E_{BV} y $E_{\text{fonón}}$ son las energías de la banda de conducción, de

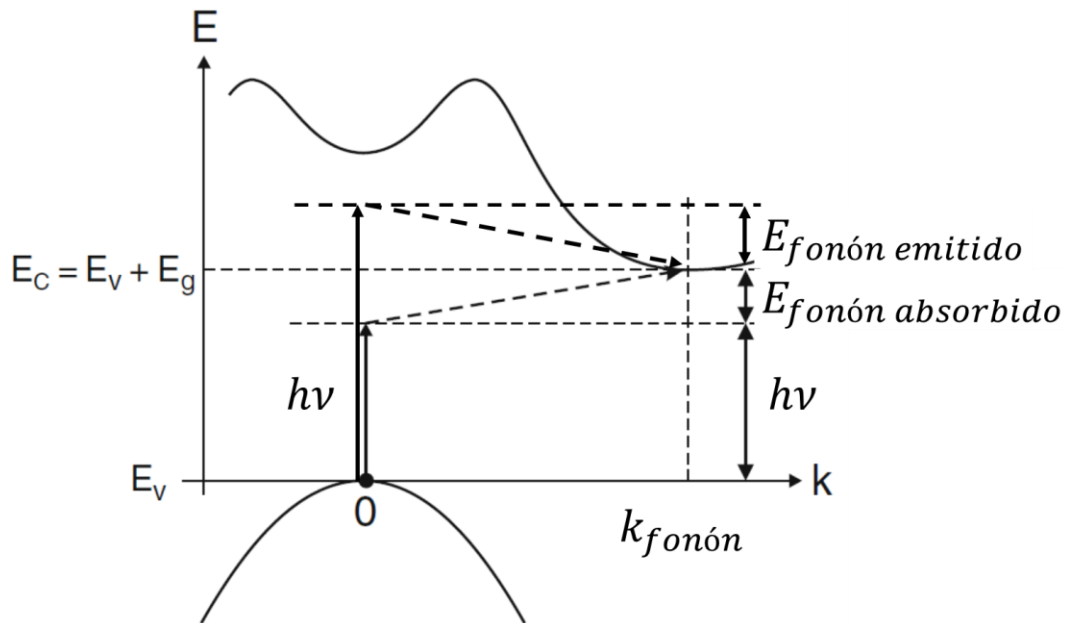


Figura 5.4 Esquema de la estructura de bandas para un semiconductor de gap indirecto. Se ilustran las diferentes transiciones ópticas apoyadas por la emisión o la absorción de un fonón.

la banda de valencia y del fonón, respectivamente. Por lo tanto, las transiciones ópticas permitidas serán aquellas que involucren la participación de dos excitaciones fundamentales, el fotón y el fonón.

En el esquema de la Figura 5.4 se presenta una estructura de bandas para un material semiconductor de gap indirecto así como las diversas transiciones posibles descritas en el párrafo anterior.

Continuando con el análisis en la región del gap del silicio de la Figura 5.3, vemos que tanto para 292 K como para 275 K se pueden observar claramente dos frentes en los que $\Delta n/\phi_0$ se incrementa de manera notable. Un primer frente que comienza alrededor de 0.95 eV y un segundo frente alrededor de 1.15 eV. Estos dos frentes se observan también para el resto de temperaturas, pero de manera menos notable y desplazados hacia altas energías. La región aproximada de cada frente para todas las temperaturas ha sido indicada con elipses. Ambos frentes se corresponden con las dos transiciones permitidas para el gap del silicio en su estructura de bandas de gap indirecto. El primer frente, cuyo inicio se produce para energías menores a la del gap del silicio, se corresponde con la absorción de un fotón de energía menor que la del gap más la absorción del fonón correspondiente que le transfiere al electrón tanto la energía como el momento adecuados para que se produzca la transición. El segundo frente,

5.2 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE UN SUSTRATO DE Si DE REFERENCIA

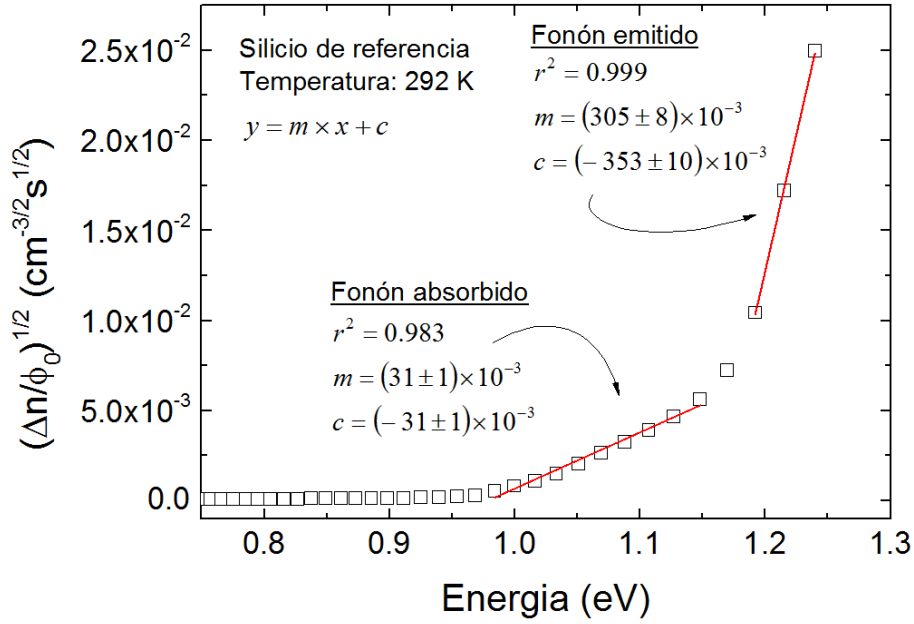


Figura 5.5 Representación de $(\Delta n/\phi_0)^{1/2}$ frente a la energía de los fotones para el sustrato de Si de referencia. Las líneas rojas continuas muestran los resultados de los ajustes lineales realizados con el fin de obtener el gap y energía de los fonones.

cuyo inicio se produce para energías superiores a la del gap del silicio, se corresponde con la absorción de un fotón de energía superior a la del gap más el proceso de emisión de un fonón por parte del electrón, para satisfacer la conservación de momento cristalino y energía durante la transición.

Para analizar más en detalle el proceso de absorción indirecta del sustrato de silicio de referencia partiremos de la premisa de que $\Delta n/\phi_0 \propto \alpha$ (ecuación (5.17)) para energías de los fotones correspondientes al gap del material semiconductor. Se utilizará la dependencia teórica del coeficiente de absorción con la energía de los fotones. Esta dependencia se extrae de cálculos basados en la teoría de perturbaciones,¹²³ y describe una dependencia del coeficiente de absorción cuadrática con la energía:

$$\alpha \propto K_i(h\nu - E_g \pm E_{\text{fonón}})^2 \quad (5.32)$$

Donde K_i representa la probabilidad de absorber o emitir un fonón, $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes, E_g es la energía del band gap y finalmente $E_{\text{fonón}}$ es la energía del fonón. La expresión anterior con el signo + para la energía del fonón será considerada para el proceso de absorción de un fonón, mientras que con el signo - representará el proceso de emisión de un fonón. De la representación de $\sqrt{\Delta n/\phi_0} \propto \sqrt{\alpha}$

5 PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS

frente a $h\nu$ podremos extraer tanto la energía del gap como la energía del fonón participante en la transición.

La Figura 5.5 presenta la raíz cuadrada de la magnitud $\Delta n/\phi_0$ frente a la energía de los fotones para el silicio de referencia a temperatura ambiente (292 K). Podemos apreciar los dos frentes de fotogeneración, el de baja energía asociado a la absorción de un fonón y el de alta energía relacionado con la emisión de un fonón. Los resultados de los ajustes lineales se presentan en la figura. De estos resultados y utilizando la expresión (5.32) se ha obtenido como energía del gap $E_g=1.08\pm0.03$ eV y como energía de los fonones $E_{\text{fonón}}=79\pm32$ meV. Esta energía del gap se corresponde, dentro de la incertidumbre obtenida, con el valor de 1.12 eV comúnmente aceptado para el gap del silicio a temperatura ambiente.¹¹¹ El valor de la energía del fonón obtenido entra en el rango del valor obtenido experimentalmente por Macfarlane et. al.¹²⁴ de 57.8 meV y se corresponde con la energía de los fonones transversales ópticos del silicio en el mínimo del valle X, de 58.7 meV.¹²⁵

Una vez analizado el frente correspondiente al gap del silicio, analizaremos la región de energías menores al *bandgap* del silicio. En la Figura 5.3 se observa como el sustrato de silicio de referencia presenta valores de $\Delta n/\phi_0$ para energías *sub-bandgap*. Teóricamente, en el silicio de referencia no debería exhibir fotogeneración de portadores para fotones de energía menores al *bandgap* del material. Para estas energías, el coeficiente de absorción del silicio decrece de manera abrupta, tomando valores de 10^{-2} cm⁻¹ para energías de 1.03 eV y de 10^{-7} cm⁻¹ para energías de 0.89 eV.¹¹⁴

Esta fotogeneración *sub-bandgap* ha sido extensamente estudiada por Müller y Mönch.^{126, 127} En sus trabajos, analizaron la fotoconductancia de un sustrato de silicio virgen que partían y medían en condiciones de alto vacío. Bajo esas condiciones obtenían una notable fotoconductancia *sub-bandgap* cuya forma espectral se asemeja en gran medida a la presentada en la Figura 5.3. Concretamente, el comienzo de la fotoconductancia espectral medido por Müller y Mönch es similar al medido en esta tesis, correspondiente al entorno energético entre 0.5 y 0.6 eV. Tras situar su muestra bajo un flujo de oxígeno, observaron como la banda de fotoconductancia *sub-bandgap* disminuía de manera considerable. Müller y Mönch asociaron la fotoconductancia *sub-bandgap* a los estados superficiales del silicio.

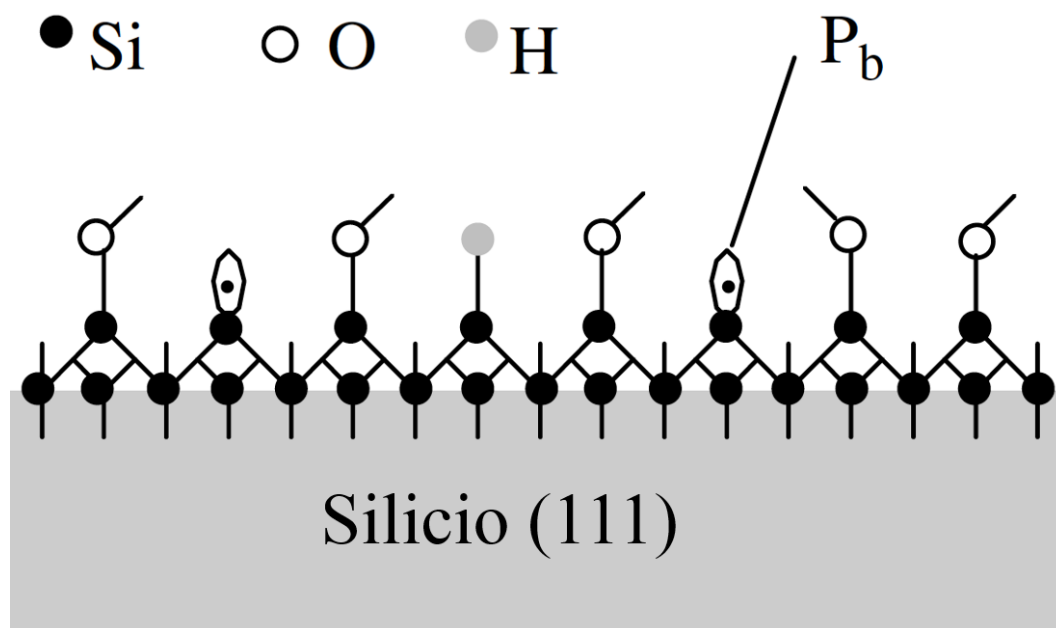


Figura 5.6 Esquema que representa la superficie del Si a nivel atómico. Podemos observar como los átomos de Si del plano de superficie presentan enlaces con átomos de oxígeno, átomos de hidrógeno y algunos enlaces colgantes sueltos. Estos enlaces sueltos son los responsables de los defectos denominados tipo Pb.

Al partir su silicio virgen en condiciones de alto vacío, el plano cristalino correspondiente a la superficie del silicio aparecía con todos sus enlaces correspondientes rotos. Estos enlaces sueltos, o también conocidos en la literatura científica en inglés como *dangling-bonds*, crean una gran densidad de estados en el gap del semiconductor. Al iluminar con luz con energía menor que el *bandgap* del material pero superior a la necesaria para excitar estos estados, es posible promocionar los portadores asociados a los estados de superficie hacia alguna de las bandas del material, incrementando de esta manera la concentración de portadores en Δn y por tanto observando un efecto de fotoconductancia. Al situar su muestra bajo un flujo de oxígeno, la superficie del silicio comienza a interactuar con las moléculas de oxígeno, enlazándose átomos del gas con los enlaces sueltos de la superficie del silicio, formando un óxido nativo de silicio. Este proceso pasiva en parte la superficie del silicio, reduciendo de manera considerable la densidad de estados de superficie que podrán por tanto participar en el proceso de fotoconductancia *sub-bandgap*. Por estas razones, Müller y Mönch asociaron la disminución de su fotoconductancia *sub-bandgap* tras el proceso de oxidación con la pasivación de parte de los de los estados de superficie.

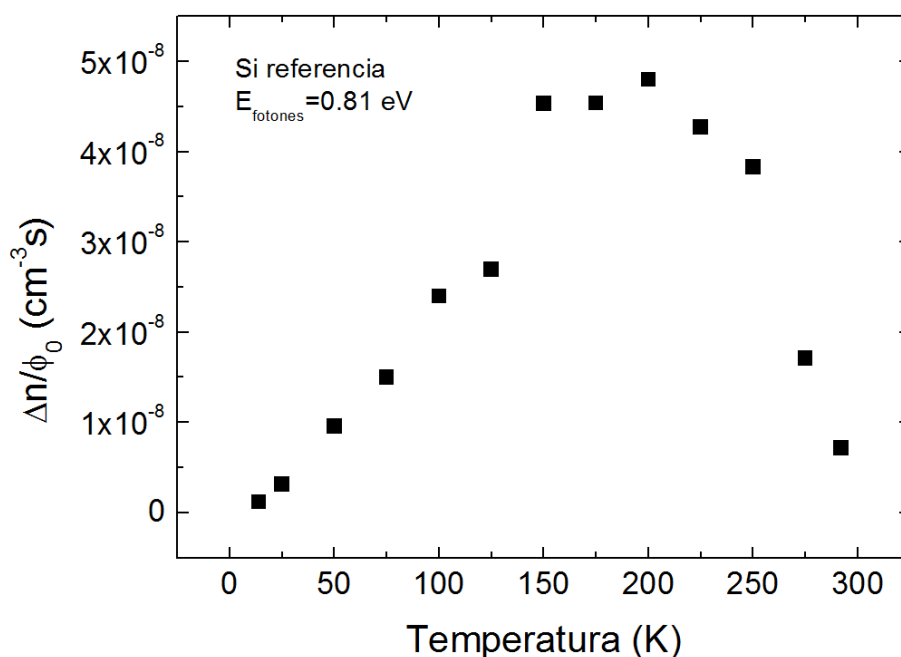


Figura 5.7 Valores de $\Delta n / \phi_0$ obtenidos para todas las temperaturas tras hacer un corte vertical en la Figura 5.3 a una energía de 0.81 eV.

La Figura 5.6 muestra un esquema a nivel atómico de la intercara silicio cristalino – óxido de silicio. La densidad de estados de superficie es dependiente de la orientación cristalina en la que se haya crecido el cristal y por tanto, de la orientación cristalina que presente el plano de superficie. En el caso concreto presentado en esta tesis, los sustratos son tipo (111). Esta orientación es la que presenta una mayor densidad de estados de superficie. El tipo de defectos generados por los estados de superficie en el silicio (111) recibe el nombre de defecto P_b .¹²⁸ Este tipo de defecto ha sido ampliamente estudiado por la comunidad científica, debido a su carácter degradante en las estructuras de puerta de los transistores tipo Metal-Óxido-Semiconductor (MOS). Su presencia en la intercara Si-SiO₂ produce un atrapamiento de cargas en el canal del transistor, que perjudica gravemente las cualidades del dispositivo.¹²⁹ Este tipo de defecto se forma por un electrón de valencia desapareado en un átomo de silicio de superficie. Este átomo de superficie se encuentra enlazado con otros tres átomos de silicio del plano inmediatamente anterior al de superficie. La energía de los estados de superficie se sitúa dentro del *bandgap* del silicio, habiéndose determinado unas energías de activación de 0.25 eV por encima de la banda de valencia y de 0.27 eV por debajo de la banda de conducción.¹³⁰

5.2 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE UN SUSTRATO DE Si DE REFERENCIA

La Figura 5.7 presenta los valores de $\Delta n/\phi_0$ obtenidos para todas las temperaturas de medida a 0.81 eV de energía de los fotones. A esta energía de los fotones podemos afirmar que los valores de $\Delta n/\phi_0$ observados no provienen por la generación intrínseca banda – banda, ya que nos encontramos suficientemente alejados en energía del *bandgap* del silicio. Observamos cómo, a medida que disminuimos la temperatura desde temperatura ambiente se produce un brusco aumento de fotogeneración de portadores hasta una temperatura aproximada de 200 K, para a continuación producirse una disminución continua de $\Delta n/\phi_0$ a medida que disminuye la temperatura hasta la mínima temperatura tomada.

Los valores de $\Delta n/\phi_0$ serán directamente proporcionales a la densidad de centros que sea posible excitar con la radiación infrarroja. Por lo tanto, si el estado de carga de los centros es dependiente de la temperatura, los valores de $\Delta n/\phi_0$ también lo serán. La fuerte disminución de $\Delta n/\phi_0$ observada a medida que aumentamos la temperatura en el rango 200 \rightarrow 300 K sugiere que, a alta temperatura, la densidad de centros es menor que a 200 K. Es decir, que a medida que aumenta la temperatura, los estados de superficie se excitan por la propia energía térmica y quedan vacíos o en un estado de carga diferente al inicial. Esto supone una disminución en la densidad de centros disponibles para excitar lumínicamente y por tanto implica una disminución de $\Delta n/\phi_0$. Esta relación entre $\Delta n/\phi_0$ y la densidad de centros activados térmicamente podemos escribirla como:

$$\Delta n/\phi_0 \propto N_{\text{centros}} \propto e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (5.33)$$

Donde N_{centros} representaría la densidad de centros disponibles para excitar mediante la radiación infrarroja mientras que E_A representa la energía de activación del centro.

La Figura 5.8 muestra una representación Arrhenius de los datos presentados en la Figura 5.7. Como podemos observar, el brusco aumento de $\Delta n/\phi_0$ que se produce de 292 K a 225 K sugiere un proceso de activación. La energía de activación obtenida ha sido de $E_A=0.24\pm0.04$ eV, un valor análogo a los 0.27 eV obtenidos experimentalmente para la energía de activación de los estados de superficie en el silicio.¹³⁰

Una vez analizada la activación de la fotogeneración en el rango 300 – 200 K, queda estudiar la disminución de los valores de $\Delta n/\phi_0$ para el rango de temperaturas

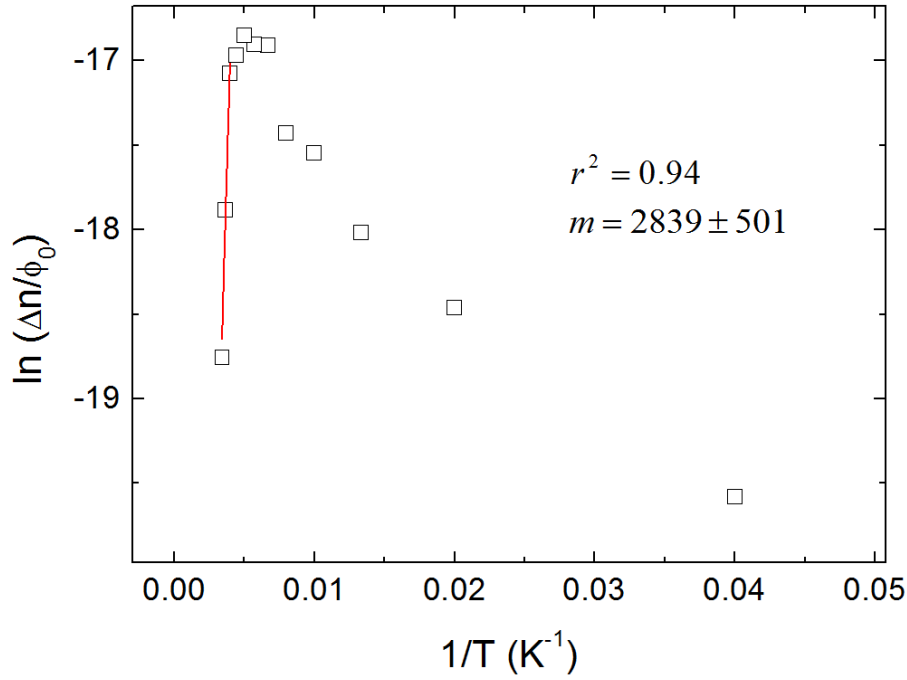


Figura 5.8 Representación de Arrhenius de los valores de $\Delta n/\phi_0$ a 0.81 eV de energía de los fotones.

200 – 14 K. Tal y como se describió en el apartado primero de este capítulo, el incremento de portadores fotogenerados es directamente proporcional al producto de la tasa de fotogeneración por el tiempo de vida de los portadores fotogenerados, $\Delta n = g\tau$. Si suponemos que la tasa de generación permanece constante con la temperatura, la disminución de $\Delta n/\phi_0$ con la disminución de la temperatura vendrá dada por una disminución del tiempo de vida de los portadores fotogenerados. La suposición de que g permanece constante al disminuir la temperatura es razonable si tenemos en cuenta que el proceso de activación de los centros que proporcionan la fotogeneración de portadores se ha saturado a la temperatura de 200 K y suponemos que ni el coeficiente de absorción ni la eficiencia cuántica externa variarán de manera significativa al disminuir la temperatura. La disminución del tiempo de vida de los portadores a medida que disminuye la temperatura ha sido observada experimentalmente en obleas de silicio de ambos tipos de portadores mayoritarios,^{131, 132} y ha sido modelada por la teoría de la recombinación asistida por trampas de Shockley – Read – Hall.^{7, 19} Esta disminución del tiempo de vida es significativa para temperaturas menores a 200 K, tal y como podemos apreciar en la Figura 5.3 para energías superiores al gap del Si. Por lo tanto podemos atribuir la disminución observada en la magnitud $\Delta n/\phi_0$ en el rango de temperaturas de 200 – 14 K a la disminución del tiempo de vida de los portadores fotogenerados.

5.2 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE UN SUSTRATO DE Si DE REFERENCIA

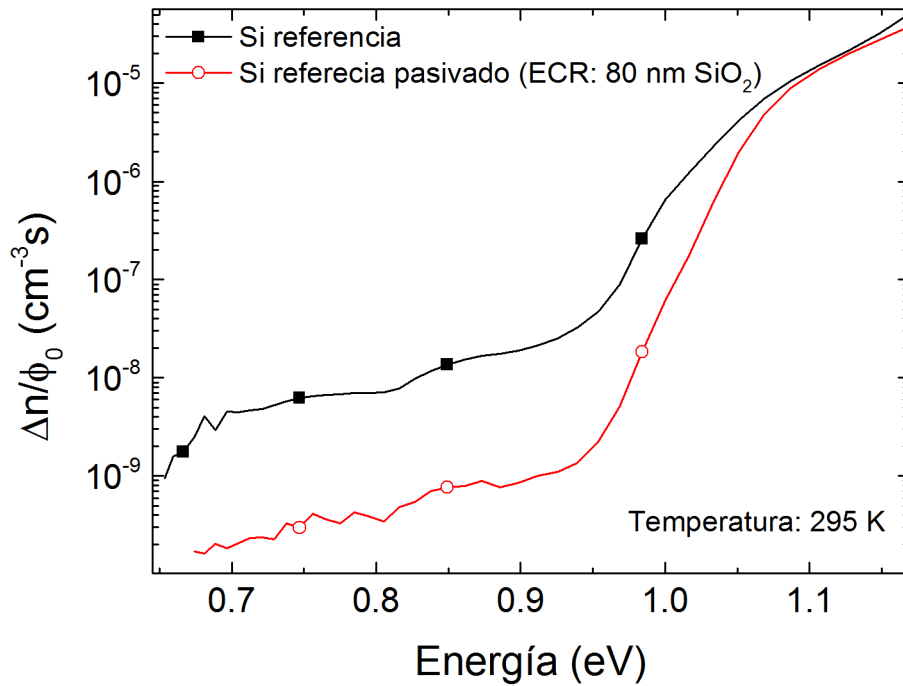


Figura 5.9 Fotogeneración espectral normalizada al flujo de fotones incidentes para la muestra de Si de referencia y para la misma muestra tras someterla al proceso de pasivación de su superficie descrito en el texto principal. Destaca la importante disminución de los valores de fotogeneración *sub-bandgap* en la muestra pasivada, que confirma que el origen primario de la fotoconductividad *sub-bandgap* en Si virgen proviene de los estados de superficie.

Para finalizar este apartado se describirá la experiencia que se llevó a cabo para comprobar de manera experimental el efecto de los estados de superficie en el sustrato de silicio analizado en esta tesis. Tras realizar todas las medidas de fotogeneración presentadas hasta este punto, se sumergió la muestra en una disolución de ácido fluorhídrico en agua deionizada en una proporción 1:50. La muestra estuvo sumergida durante 1 minuto y en una cámara bajo una atmósfera de nitrógeno. Con este proceso químico, se eliminó el óxido nativo de SiO_2 que presentaba la muestra. Los contactos metálicos fueron protegidos usando una resina comercial utilizada para procesos de fotolitografía. Una vez realizado el ataque químico, y manteniendo la atmósfera de nitrógeno, se introdujo la muestra en una cámara (reactor) de resonancia ciclotrónica de electrones o ECR y se procedió al depósito de una lámina de SiO_2 de unos 80 nm de espesor por ambas caras. Con este proceso se pretende obtener un óxido de silicio de mayor calidad frente al óxido de silicio nativo. Un SiO_2 de mayor calidad producirá una mayor pasivación de los estados de superficie del silicio.

La Figura 5.9 presenta una comparación de la fotogeneración espectral a temperatura ambiente del sustrato de referencia sin tratar y tras el proceso de

crecimiento del SiO₂ mediante la técnica ECR. Se observa como el silicio, tras el proceso de crecimiento del SiO₂ mediante ECR, presenta una reducción de $\Delta n/\phi_0$ de más de un orden de magnitud para energías *sub-bandgap* frente a la muestra sin tratar. Sería posible plantear la hipótesis que la reducción de $\Delta n/\phi_0$ es debida a que los 80 nm de SiO₂ están absorbiendo parte de la radiación *sub-bandgap* y por tanto al sustrato de silicio de referencia le llega un flujo de fotones menor. Sin embargo, el SiO₂ con un *bandgap* de 9 eV resulta transparente en el rango de energías de los fotones presentados en la Figura 5.9.⁹² El SiO₂ únicamente presenta una banda de absorción en el infrarrojo medio, a una longitud de onda de 9 μm .⁹² De hecho, la presencia de la capa de 80 nm de SiO₂ estaría actuando como capa anti-reflectante, pues el índice de refracción del SiO₂ es menor en el rango de longitudes de onda analizadas (1.45 – 1.40) que el índice de refracción del Si (3.5 – 3.4).

Por tanto la observación de la disminución de $\Delta n/\phi_0$ en la región *sub-bandgap* para la muestra tratada permite confirmar que el origen de la fotogeneración *sub-bandgap* en silicio proviene, principalmente, de los estados de superficie. Efectivamente, el SiO₂ crecido mediante la técnica de ECR presenta una calidad mayor que el propio óxido de silicio nativo, lo cual produce una pasivación de los estados de superficie más efectiva. Esta reducción considerable de los estados de superficie implica finalmente una disminución importante en la fotogeneración *sub-bandgap*.

5.3 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si IMPLANTADO CON Si: PAPEL DE LOS DEFECTOS

Previo a analizar las propiedades optoelectrónicas de las muestras de silicio supersaturado con metales de transición, es necesario analizar y comprender el papel que los defectos estructurales puedan tener en la fotoconductividad *sub-bandgap*.

Con el fin de analizar esta característica sin involucrar el efecto del metal de transición implantado, se realizaron medidas de fotoconductividad espectral de una muestra de silicio implantada con silicio. Las condiciones de implantación y PLM se seleccionaron para ser lo más parecidas posibles a las de las muestras procesadas con vanadio, pero obteniendo una capa final que presentase defectos estructurales remanentes. Para ello se implantó sobre un sustrato de silicio de referencia el ion $^{+}\text{Si}^{28}$

5.3 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si IMPLANTADO CON Si: PAPEL DE LOS DEFECTOS

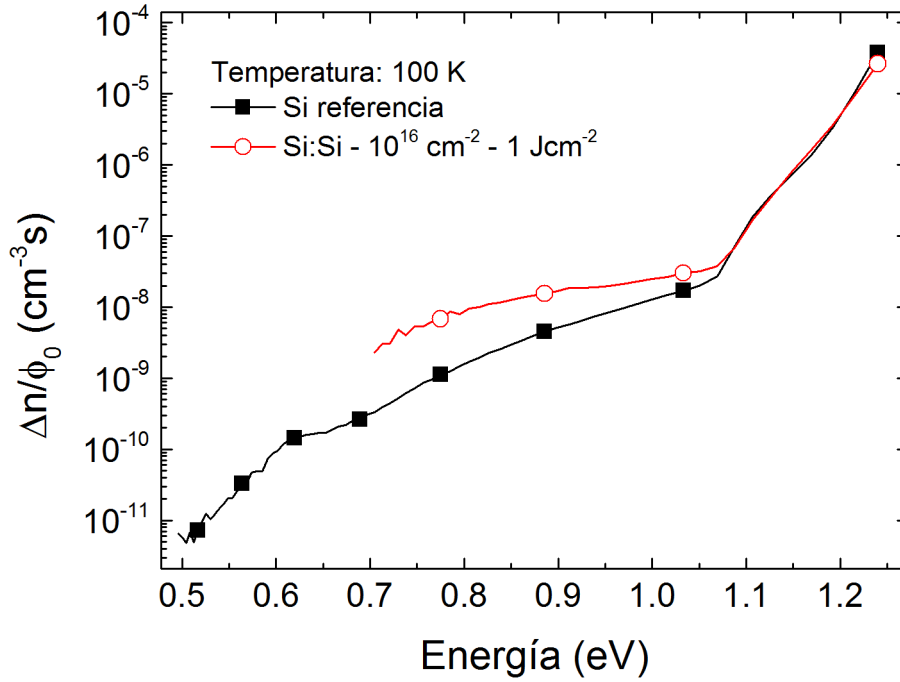


Figura 5.10 Fotogeneración espectral normalizada al flujo de fotones incidentes para una muestra de Si virgen de referencia y para la muestra de Si implantada con Si con una dosis de 10^{16} cm^{-2} , a una energía de 170 keV y con un posterior proceso PLM a 1 Jcm^{-2} .

con una dosis de 10^{16} cm^{-2} y con una energía de 170 keV. Tras el proceso de implantación se realizó un proceso de recocido por láser pulsado con una densidad de energía del pulso de 1 Jcm^{-2} .

La Figura 5.10 presenta la fotogeneración espectral de portadores para un sustrato de silicio de referencia y para el sustrato de silicio implantado con el ion $^{28}\text{Si}^+$ en una dosis de 10^{16} cm^{-2} y posteriormente procesado mediante PLM con una densidad de energía del pulso de 1 Jcm^{-2} . La medida se realizó a una temperatura de 100 K para ambas muestras.

Se observa como en la región de energías correspondientes a la energía del gap del silicio, ambas muestras presentan un incremento abrupto de la fotogeneración de portadores, correspondiente a las transiciones banda-banda. Estos valores son prácticamente idénticos para ambas muestras. Sin embargo, para la región *sub-bandgap* de energías de los fotones ($h\nu < 1.1 \text{ eV}$) se observan diferencias. La muestra de silicio de referencia presenta la fotogeneración *sub-bandgap* debida a los estados de superficie analizada en la sección anterior. Vemos como esta fotogeneración se extiende hasta energías de 0.5 eV. Sin embargo, la muestra de silicio implantada con silicio presenta

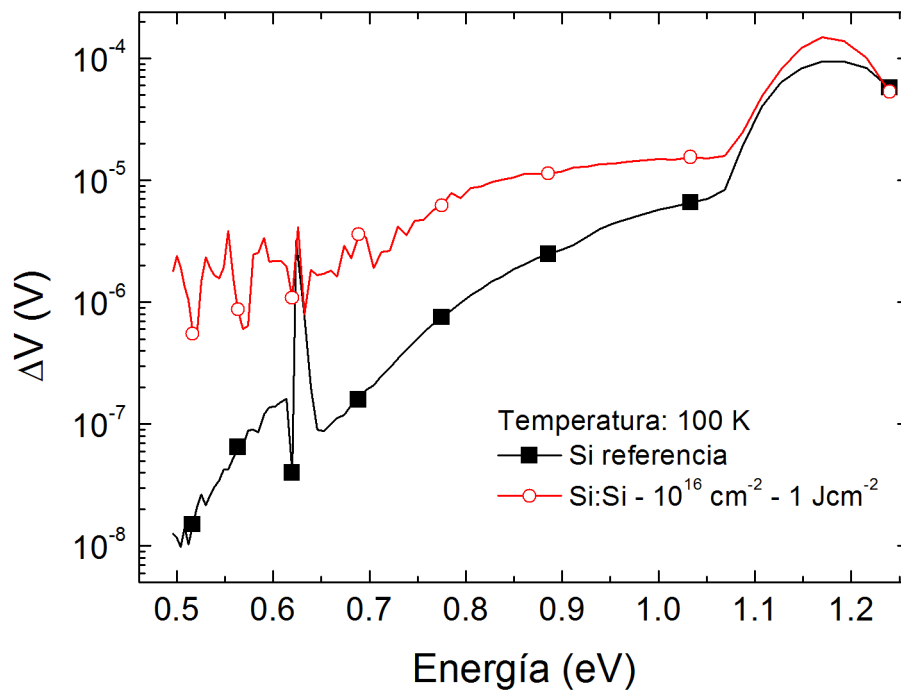


Figura 5.11 Representación espectral de la variación de tensión pura obtenida directamente de la medida del *Lock-in*, para la muestra de Si de referencia virgen y para la muestra de Si implantada con Si con una dosis de 10^{16} cm^{-2} , a una energía de 170 keV y con un posterior proceso PLM a 1 Jcm^{-2} .

valores de $\Delta n/\phi_0$ superiores a los de la muestra de silicio de referencia. Esta diferencia se acentúa a medida que la energía de los fotones disminuye, llegando a ser de hasta un orden de magnitud para una energía de 0.8 eV. Por último, no ha sido posible medir la fotogeneración en la muestra de silicio implantada con silicio para energías de los fotones inferiores a 0.7 eV debido a que se ha alcanzado el nivel de ruido eléctrico para esta muestra.

Con el fin de comparar los diferentes niveles de ruido eléctrico, la Figura 5.11 muestra las diferencias de tensiones obtenidas entre el estado de oscuridad y el estado de iluminación directamente extraídas de las medidas del *Lock-in*. Se observa como la muestra de silicio de referencia presenta un nivel de ruido eléctrico en el entorno de las decenas de nanovoltio mientras que la muestra de silicio implantado con silicio presenta un nivel de ruido eléctrico mucho más alto, en el entorno de los microvoltios y que ha hecho imposible medir esta muestra para energías menores de 0.7 eV. El pico de señal medido en la muestra de Si de referencia para una energía de $\sim 0.65 \text{ eV}$ se corresponde con un artificio de la medida, producido por el cambio de red de difracción utilizado por

5.3 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si IMPLANTADO CON Si: PAPEL DE LOS DEFECTOS

el monocromador. Este pico se corrige cuando se aplica el proceso de calibración de la medida.

La estructura cristalina de la muestra de silicio implantado con silicio fue analizada en el apartado 3.3 (Figura 3.5) donde se observó la presencia de una lámina policristalina de unos 280 nm de espesor. Esta lámina presenta una notable cantidad de defectos estructurales, entre los que se pudieron identificar dislocaciones y fronteras de grano mediante las imágenes TEM. También es muy probable que entre los defectos remanentes existan defectos puntuales como átomos de silicio en posiciones intersticiales y vacantes de silicio.

Es sabido que los defectos estructurales pueden crear estados de carga localizados que generen niveles en el gap de un material semiconductor. Estos niveles en el seno del gap de un material semiconductor pueden actuar como centros de fotogeneración *sub-bandgap*, ya que radiación con energía menor a la del gap del semiconductor podría excitar los estados correspondientes promoviendo la generación de portadores hacia alguna de las bandas del semiconductor. Sin embargo, estos centros disminuirán a su vez el tiempo de vida de los portadores fotogenerados, al actuar como trampas de portadores y crear caminos alternativos de recombinación no radiativa.^{7, 19}

Por tanto, es razonable suponer que la densidad de defectos estructurales que presenta la muestra de silicio implantado con silicio sea la causa fundamental de las diferencias de fotogeneración observadas en la Figura 5.10. La presencia de estos defectos podría contribuir a ambos fenómenos. El incremento de la fotogeneración *sub-bandgap* vendría dado por la fotoexcitación de los centros de carga creados por los defectos, tal y como se ha observado previamente en silicio irradiado con electrones o neutrones con el objetivo de crear defectos estructurales,¹³³ mientras que el aumento del nivel de ruido eléctrico sería una consecuencia directa del desorden cristalino introducido así como de los caminos alternativos de recombinación no radiativa.¹³⁴

Como conclusión, el proceso tecnológico de implantación y recocido por láser pulsado puede dar lugar a un incremento de la fotoconductividad *sub-bandgap* dado por la creación de defectos estructurales. Sin embargo, hay que remarcar que esta fotoconductividad presenta ciertas características propias. Por un lado, el incremento de fotoconductividad no es muy significativo frente al asociado a los estados de superficie en silicio, llegando como mucho a ser de un orden de magnitud a 0.7 eV. Por otro lado, inherente a la creación de defectos estructurales, se produce un incremento del desorden

cristalino que da lugar a un fuerte incremento del nivel de ruido eléctrico. Este incremento del nivel de ruido eléctrico resultará perjudicial para cualquier aplicación posterior del material en dispositivos electrónicos.

5.4 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN

Una vez analizadas las diferentes causas de la fotogeneración *sub-bandgap* que se pueden llegar a dar en una oblea de silicio de referencia, se pasará a estudiar la fotogeneración *sub-bandgap* en muestras de silicio supersaturadas con vanadio.

Se analizará el efecto que la dosis de implantación tiene en la fotorrespuesta *sub-bandgap* de estas muestras. En concreto, se analizarán sustratos de silicio con características idénticas al presentado a lo largo del capítulo, implantados con vanadio con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm⁻² y posteriormente recocidos mediante PLM con una densidad de energía del pulso láser de 1 Jcm⁻². Estas muestras han sido sometidas a los mismos procesos de fabricación que las que fueron analizadas en los capítulos anteriores. Se medirá la fotorrespuesta en el rango de energías de 1.24 a 0.1 eV y a diferentes temperaturas.

Para todas estas muestras no ha sido posible representar la fotogeneración espectral ($\Delta n/\phi_0$) ni extraer información de ella. Para poder representar la fotogeneración de portadores es necesario conocer el valor de la movilidad para cada temperatura y además suponer que esta no cambia por los efectos de la iluminación. Esta suposición no puede asegurarse para las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm⁻² debido a que, al ser iluminadas, la alta concentración de átomos de vanadio introducidos en la red del silicio alterará no solo la concentración de portadores sino también su movilidad. Para temperaturas menores a la de ionización de la impureza introducida, la iluminación podrá fotoexcitar las impurezas introducidas (en este caso, los átomos de vanadio), promoviendo portadores hacia alguna de las bandas y por tanto produciendo un Δn . Sin embargo, en el mismo proceso, la fotoexcitación habrá alterado el estado de carga de la impureza, variando de esta manera su sección eficaz de dispersión y por último alterando la movilidad de los portadores en $\Delta\mu$. Este efecto será aún más notable a bajas temperaturas, donde la movilidad toma valores mayores. Dada

5.4 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN

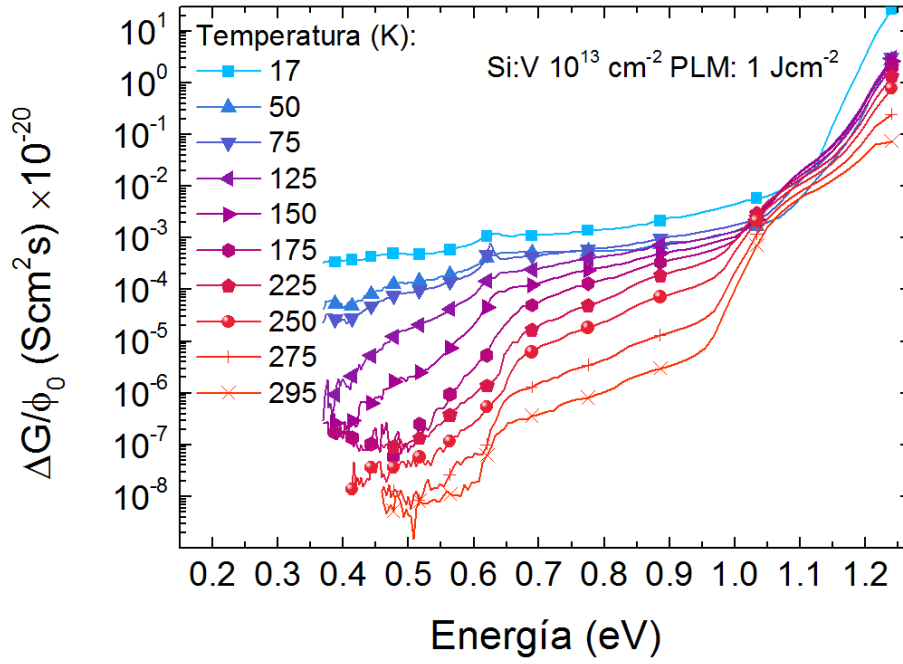


Figura 5.12 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a varias temperaturas para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{13} cm^{-2} y posteriormente procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} .

la alta concentración de átomos de vanadio introducidos en estas láminas, es razonable suponer que pueda producirse una $\Delta\mu$ dada por la iluminación, lo que impedirá representar correctamente la $\Delta n/\phi_0$.

Por otro lado para las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} tampoco ha sido posible representar la fotogeneración espectral ($\Delta n/\phi_0$) ni extraer información de ella. Para poder representar la fotogeneración, es necesario suponer un espesor y tomar la movilidad para cada temperatura. Tal y como se expuso en el capítulo 4, para estas muestras que presentan concentraciones de vanadio por encima del límite de Mott se ha formado un material de BI en la capa supersaturada con una movilidad y una concentración efectiva de portadores diferentes a la del sustrato de silicio. Por otro lado, aparece el efecto de desacoplo eléctrico entre el material de BI y el sustrato de silicio y cuya intensidad es dependiente de la temperatura. Para altas temperaturas, la bicapa se encuentra en condición de acoplo y el transporte se realiza en paralelo mientras que a bajas temperaturas, el material de BI se aísla eléctricamente del sustrato de silicio y el transporte se produce mayoritariamente por el material de BI.

A la hora de representar $\Delta n/\phi_0$ las características anteriormente descritas añaden la incertidumbre de decidir qué valores de movilidad y espesor escoger para

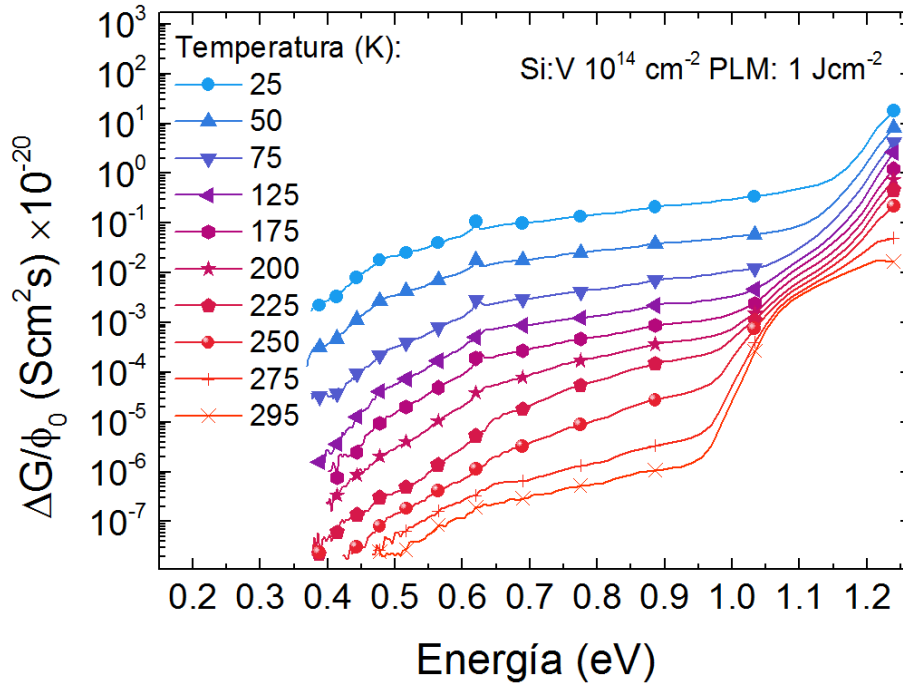


Figura 5.13 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a varias temperaturas para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{14} cm^{-2} y posteriormente procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} .

poder representar la fotogeneración. Se podría sugerir que cuando la bicapa se encuentre totalmente acoplada se tome el espesor completo de la oblea y la movilidad efectiva medida en la región de acoplo mientras que cuando la bicapa se encuentre totalmente desacoplada, tomar la movilidad efectiva y espesor del material de BI. Aun así, en el rango de temperaturas correspondiente al desacoplo no será posible saber con certeza qué espesor del sustrato de silicio está participando en el transporte eléctrico. Añadido a esta dificultad tenemos el hecho de que el rango de temperaturas en el que se produce el desacoplo puede llegar a ser significativo como vimos en el caso de la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y PLM de 1 Jcm^{-2} , en el apartado 4.7, Figura 4.14. Para esta muestra el proceso de desacoplo comenzaba a una temperatura aproximada de 200 K y no se medía un carácter de transporte metálico hasta una temperatura de aproximadamente 25 K. Un proceso de desacoplo tan amplio en temperaturas imposibilita representar $\Delta n/\phi_0$ en todo ese intervalo y, por tanto, realizar una comparativa con las otras muestras. Por estas razones, y con el fin de comparar con las muestras implantadas con 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} la magnitud que se representará para todas las muestras será $\Delta G/\phi_0$.

5.4 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN

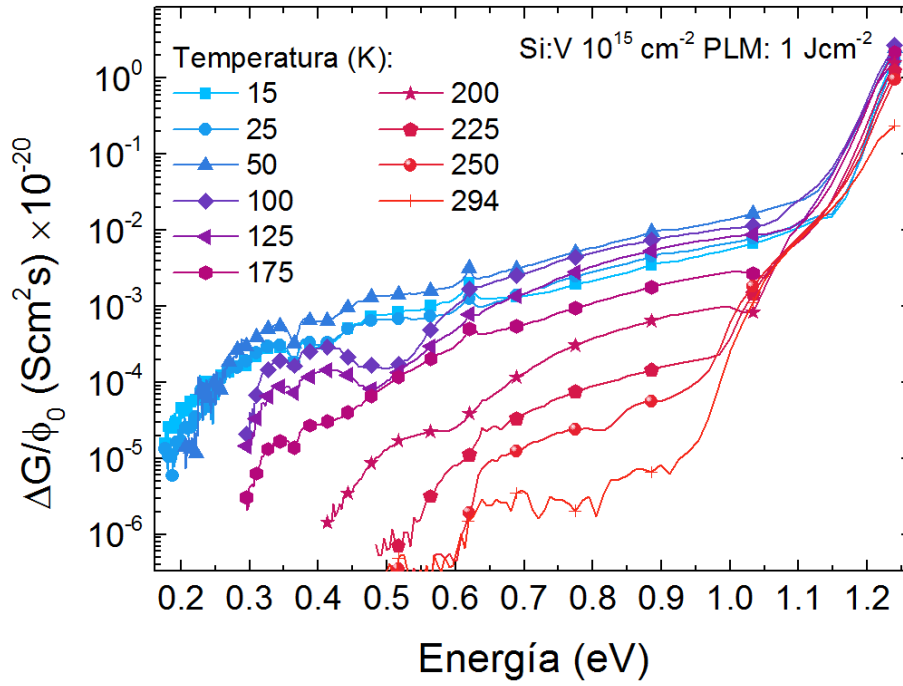


Figura 5.14 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a varias temperaturas para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y posteriormente procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} .

La Figura 5.12 y la Figura 5.13 presentan la fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidente ($\Delta G/\phi_0$) para las muestras de silicio implantadas con vanadio con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} respectivamente y posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} .

Se puede observar como ambas muestras presentan el mismo comportamiento de $\Delta G/\phi_0$. A medida que la temperatura disminuye aparece una fotoconductancia *sub-bandgap* que se extiende hasta una energía próxima a 0.4 eV. Esta energía resulta ser menor que la observada en el caso del silicio de referencia correspondiente a la fotogeneración dada por los estados de superficie. Esta fotoconductancia incrementa su valor de manera continua a medida que la temperatura disminuye. En general, y para temperaturas inferiores a 200 K la muestra de 10^{14} cm^{-2} exhibe valores de $\Delta G/\phi_0$ superiores a los de la muestra de 10^{13} cm^{-2} .

La Figura 5.14 y la Figura 5.15 presentan la fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidente ($\Delta G/\phi_0$) para las muestras de silicio implantadas con vanadio con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} y posteriormente procesadas mediante PLM a 1 Jcm^{-2} .

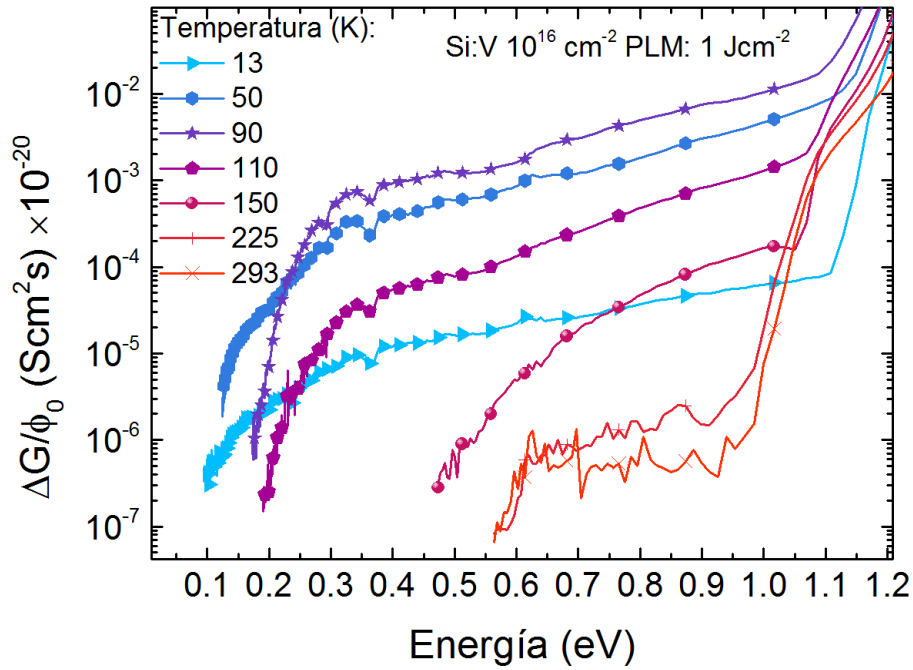


Figura 5.15 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a varias temperaturas para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y posteriormente procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} .

Se observa como en el rango 295 – 200 K estas muestras presentan un comportamiento similar de $\Delta G/\phi_0$ al observado en las muestras de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} . A medida que la temperatura disminuye aparece una fotoconductancia *sub-bandgap* que se extiende hasta una energía próxima a 0.4 eV. Sin embargo, a partir de la temperatura de 200 K y a medida que la temperatura continua disminuyendo, observamos como estas muestras que presentan concentraciones por encima del límite de Mott (implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm^{-2}) presentan un incremento notable de $\Delta G/\phi_0$ que además se extiende hacia energías menores que 0.4 eV. Concretamente, hasta una temperatura de 100 K la fotoconductancia de estas muestras se extiende hasta 0.3 – 0.2 eV y para temperaturas de 50 y 13 K llega hasta energías inferiores a 0.2 eV. Este incremento de la fotoconductancia viene acompañado de un abrupto frente de $\Delta G/\phi_0$ que en el caso de la muestra implantada con la mayor dosis, Figura 5.15, llega a ser de más de tres órdenes de magnitud en un intervalo de energía de los fotones de solo 0.1 eV, a la temperatura de 90 K.

También se observa una propiedad diferenciada en la forma de la fotoconductancia espectral para las muestras que superan el límite de Mott. Es posible

5.4 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN

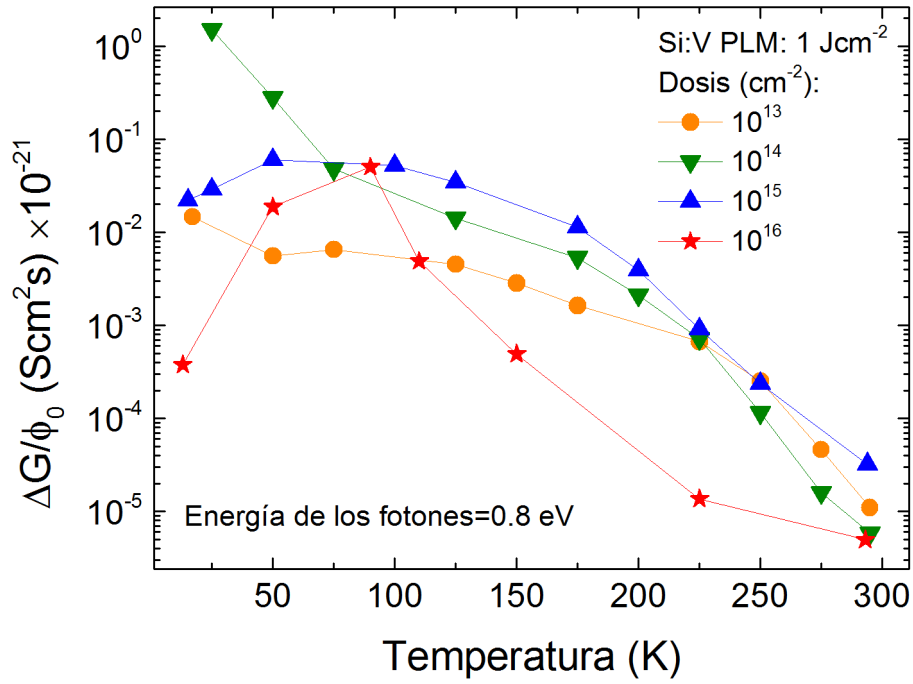


Figura 5.16 Valores de $\Delta G/\phi_0$ bajo iluminación con fotones de energía 0.8 eV en función de la temperatura para las cuatro muestras de Si:V implantadas con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm⁻² y posterior PLM a 1 Jcm⁻².

apreciar en la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm⁻² y a las temperaturas de 125 y 100 K una giba en la magnitud $\Delta G/\phi_0$ para el rango de energías de 0.3 – 0.5 eV.

Otra característica particular de las muestras que presentan concentraciones de vanadio por encima del límite de Mott es que la magnitud $\Delta G/\phi_0$ incrementa continuamente su valor a medida que la temperatura disminuye, hasta una temperatura crítica de 50 K para la muestra implantada con 10^{15} cm⁻² y de 100 K para la muestra implantada con 10^{16} cm⁻², temperaturas a partir de las cuales se invierte la tendencia y los valores de fotoconductancia espectral disminuyen con la disminución de la temperatura. Este comportamiento queda reflejado en la Figura 5.16, donde se presenta el corte a energía de los fotones de 0.8 eV de los datos mostrados en la Figura 5.12, la Figura 5.13, la Figura 5.14 y la Figura 5.15. Por el contrario, las muestras que presentan concentraciones de vanadio por debajo del límite de Mott (implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm⁻²) presentan una tendencia creciente a medida que disminuye la temperatura.

DISCUSIÓN:

En el capítulo 4 se analizó la transición aislante – metal para las cuatro muestras de silicio supersaturado con vanadio y se observó cómo, de acuerdo con la teoría de la transición de Mott, dos escenarios diferentes se presentaban en función de la dosis de implantación. Estos dos escenarios pueden explicar los resultados de $\Delta G/\phi_0$ presentados en la Figura 5.12, la Figura 5.13, la Figura 5.14 y la Figura 5.15. Para las muestras implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm⁻² se han obtenido láminas con altas concentraciones de vanadio, pero por debajo del límite de Mott, y en las que no se ha producido la transición aislante – metal. Por tanto, para estas muestras, la fotoconductancia *sub-bandgap* observada tiene su origen en la fotoexcitación de los niveles discretos introducidos en el *bandgap* del silicio por los átomos de vanadio. Este incremento de la fotoconductancia *sub-bandgap* en silicio dopado con átomos metálicos ha sido previamente observado también en silicio dopado con hierro,¹³⁵ o silicio dopado con zinc,¹³⁶ y ha sido atribuido a los estados discretos que estos átomos crean en el gap del silicio. Sadoh et al. estudiaron mediante DLTS los niveles profundos que los átomos de vanadio crean en el *bandgap* del silicio, identificando un nivel donador a una distancia energética de la banda de conducción de 0.45 eV ($E_c - 0.45$).¹³⁷ Esta energía es muy próxima al inicio de la fotoconductancia *sub-bandgap* observada en las muestras de silicio implantadas con las dosis de 10^{13} y 10^{14} cm⁻² de 0.4 eV. Por lo tanto, podría sugerirse que el origen de la fotoconductancia *sub-bandgap* en estas muestras es debido a la fotoexcitación del nivel donador introducido por el vanadio. Desafortunadamente no ha sido posible extraer información de la $\Delta n/\phi_0$ con el fin de obtener energías de activación de los centros responsables de esta fotoconductancia *sub-bandgap*.

Para las muestras implantadas con las dosis de 10^{15} y 10^{16} cm⁻² se obtuvieron concentraciones de vanadio superiores al límite de Mott. En estas muestras se observó la transición aislante – metal así como las propiedades de transporte eléctrico asociadas a la formación de un material de banda intermedia. En este caso, el escenario sería diferente, y una banda de estados permitidos se habría formado en el seno del *bandgap* del silicio. La formación de esta banda intermedia daría lugar, teóricamente, al incremento del tiempo de vida y del coeficiente de absorción *sub-bandgap*, frente al escenario de niveles discretos. Ambos mecanismos darían lugar a un aumento de la fotorrespuesta *sub-bandgap* dada por nuevas transiciones ópticas que involucren la banda intermedia. La influencia del coeficiente de absorción sería dominante en las

5.4 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN

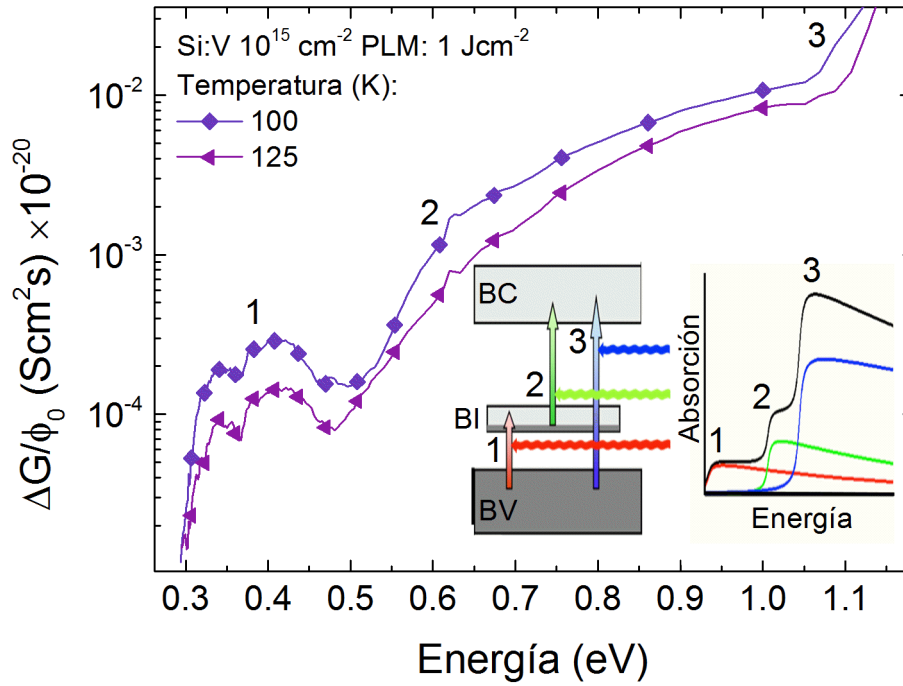


Figura 5.17 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a 100 y 125 K para la muestra de Si implantada con V con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y posteriormente procesada mediante PLM a 1 Jcm^{-2} . Se indican las posibles tres transiciones ópticas BV→BI, BI→BC y BV→BC. La figura enmarcada presenta el esquema de las contribuciones parciales a las diferentes transiciones y coeficiente de absorción total.¹³⁸

proximidades de los frentes de absorción de cada una de las transiciones, BV → BI o BI → BC. El abrupto frente de fotoconductancia observado para estas muestras en el rango de energías de 0.1 – 0.3 eV para las temperaturas de 14, 50 y 100 K es consistente con la presencia de una BI en el gap del silicio y con las transiciones ópticas que involucren la BV o la BC con la BI.

Concretamente, es posible observar Δ característica propia de los procesos de absorción *sub-bandgap* en los que se encuentra involucrada una banda de impurezas. Para la muestra implantada con la dosis de 10^{15} cm^{-2} y a las temperaturas de 100 y 125 K (Figura 5.17) se observa un incremento abrupto de la fotogeneración a una energía aproximada de 0.3 eV seguida de una suave caída en el entorno de 0.5 eV para finalmente volver a producirse un brusco aumento de la fotoconductancia para energías superiores a 0.5 eV. Este tipo de característica o giba se considera una firma de los procesos de absorción entre una de las bandas del semiconductor huésped (BV o BC) y una banda intermedia, tal y como se ha observado en arseniuro de galio fuertemente dopado con telurio (GaAs:Te), con concentraciones de telurio superiores al límite de la transición aislante – metal,¹³⁹ así como en medidas de fotoabsorción y fotocatalisis

realizadas en diferentes materiales calcogenuros propuestos como materiales de BI y sintetizados por el método solvotermal, como son el sistema $\text{SnS}_2\text{:V}$,¹³⁸ y los sistemas $\text{In}_2\text{S}_3\text{:Ti}$ y el $\text{In}_2\text{S}_3\text{:V}$.¹⁴⁰ Todos estos sistemas muestran absorciones por debajo de la energía del *bandgap* del semiconductor de base con espectros característicos que permiten caracterizar las absorciones parciales entre las bandas responsables. Además, medidas del espectro de fotoluminiscencia del $\text{In}_2\text{S}_3\text{:V}$ muestran que la excitación producida por los fotones con energías *sub-bandgap* producen electrones y huecos en el semiconductor vía un proceso de dos fotones generando transferencia de carga adicional y mostrando que el esquema de BI puede operar eficientemente si se implementa en un absorbente monofásico.¹⁴¹

Asimismo, las predicciones teóricas de los materiales de BI posteriormente sintetizados, realizadas mediante los cálculos cuánticos avanzados basados en la teoría de funcional de la densidad muestran que los espectros de absorción de transiciones que involucran la participación de una banda intermedia presentan este tipo de características.³⁷ En los espectros de absorción, los materiales de BI muestran absorciones por debajo de la energía del *bandgap* del semiconductor y un aumento de la absorción total, pudiéndose caracterizar las absorciones parciales entre las bandas responsables.^{142, 143} El esquema enmarcado en la Figura 5.17 presenta un esquema de las contribuciones parciales a las diferentes transiciones y el espectro del coeficiente de absorción total resultante, indicándose con números las posibles transiciones ópticas identificadas en las medidas experimentales: 1: $\text{BV} \rightarrow \text{BI}$, 2: $\text{BI} \rightarrow \text{BC}$ y 3: $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$.

Hay que indicar que esta característica no se ha observado de manera clara en la muestra implantada con la mayor dosis (10^{16} cm^{-2}). Esto es posible si suponemos que el incremento del coeficiente de absorción producido en la primera transición es tan abrupto e intenso que llega a sobrepasar y solaparse con los valores del coeficiente de absorción para la segunda transición. Este efecto produciría el enmascaramiento del segundo frente de fotoconductancia. Además, este efecto de solapamiento es tanto más factible cuanto más ancha sea la BI en energías. Esta diferencia de anchura energética vendría dada por las diferentes concentraciones de portadores medidas a muy bajas temperaturas, por tanto, correspondientes a los portadores dentro de la propia BI. Utilizando los valores de concentración de portadores de la Figura 4.16 y estimando un valor del espesor de 23 nm para la muestra implantada con 10^{15} cm^{-2} y 96 nm para la muestra implantada con 10^{16} cm^{-2} (Figura 3.1), obtendríamos unas concentraciones de

5.4 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN

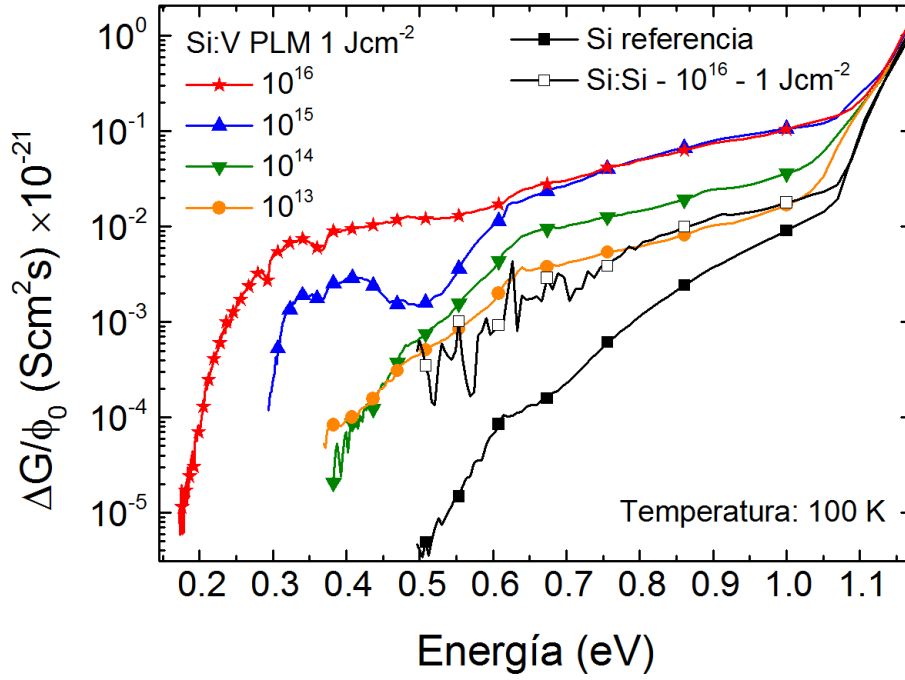


Figura 5.18 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a 100 K para las muestras de Si:V implantadas con las dosis de 10^{13} , 10^{14} , 10^{15} y 10^{16} cm^{-2} . También se presentan los valores de la muestra de Si:Si con la dosis de 10^{16} cm^{-2} . Todas estas muestras fueron procesadas tras la implantación con PLM a 1 Jcm^{-2} . Por último, también se presenta un sustrato de Si virgen de referencia.

$\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente, indicando las posibles diferentes anchuras energéticas.

La Figura 5.18 presenta una comparativa de los valores de $\Delta G/\phi_0$ para las cuatro muestras implantadas con vanadio, para el sustrato de silicio de referencia y para la muestra de silicio implantada con silicio a una temperatura de 100 K. Esta representación muestra en una única figura varias de las características y diferencias comentadas anteriormente.

Observamos como la muestra que presenta la menor fotoconductividad *sub-bandgap* es el sustrato de silicio de referencia. A continuación, el sustrato de silicio implantado con silicio presenta valores de $\Delta G/\phi_0$ del mismo orden de magnitud que las muestras de silicio implantadas con vanadio con la dosis de 10^{13} y 10^{14} cm^{-2} . Se observa claramente el abrupto cambio en el comportamiento de la fotoconductividad para aquellas muestras con concentraciones de vanadio que superan el límite de Mott (10^{15} y 10^{16} cm^{-2}). Este cambio se corresponde tanto con la magnitud de $\Delta G/\phi_0$, ya que presentan valores de hasta tres órdenes de magnitud superiores a los del sustrato de

5 PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS

silicio de referencia, como con la extensión de la respuesta, que llega a energías de hasta 0.2 – 0.3 eV. Por otro lado, también muestran diferencias notables en cuanto a la forma espectral de la respuesta, presentando unos frentes abruptos de fotoconductividad así como, en el caso de la muestra de 10^{15} cm^{-2} , un primer incremento abrupto para 0.3 eV y un segundo incremento para 0.5 eV.

Por el contrario, las muestras con concentraciones de vanadio inferiores al límite de Mott, el sustrato de silicio de referencia y el sustrato de silicio implantado con silicio presentan una fotoconductividad espectral *sub-bandgap* menor, sin frentes abruptos ni características diferenciables. Todas ellas muestran un incremento monótono de $\Delta G/\phi_0$ a medida que la energía de los fotones se incrementa hasta alcanzar la energía del gap del silicio.

En relación con la comparación de la muestra de Si:Si con las muestras implantadas con vanadio, hay que indicar que el nivel de ruido en las muestras implantadas con vanadio se ha reducido hasta valores comparables a los del sustrato de silicio de referencia, permitiendo medir la fotoconductancia hasta energías de 0.2 – 0.1 eV. Este hecho puede estar relacionado con la mejor calidad cristalina que presentaban las muestras con vanadio. En concreto las muestras con concentraciones de vanadio superiores al límite de Mott, presentan valores de $\Delta G/\phi_0$ mucho mayores que la muestra de Si:Si. Estas observaciones permiten sugerir que la fotoconductancia observada en las muestras con vanadio que superan el límite de Mott, no proviene de los defectos estructurales que puedan existir tras el proceso tecnológico, puesto que la muestra de Si:Si, que presenta una densidad de defectos estructurales mucho mayor, exhibe una fotoconductancia de hoja mucho menor.

Para finalizar este apartado hay que indicar que, aunque no fue posible realizar un estudio tan profundo como ha sido el caso del Si supersaturado con V, sí fue posible realizar algunas primeras medidas de fotoconductancia espectral en los nuevos materiales de BI formados a partir de los otros metales de transición: Si supersaturado con Cr y Si supersaturado con Zr.

La Figura 5.19 presenta una comparativa de los valores de $\Delta G/\phi_0$ espectrales obtenidos para los materiales supersaturados con los diferentes metales de transición así como para la muestra de Si virgen de referencia, medidas a 100 K.

5.4 FOTOCONDUCTIVIDAD ESPECTRAL DE Si SUPERSATURADO CON METALES DE TRANSICIÓN

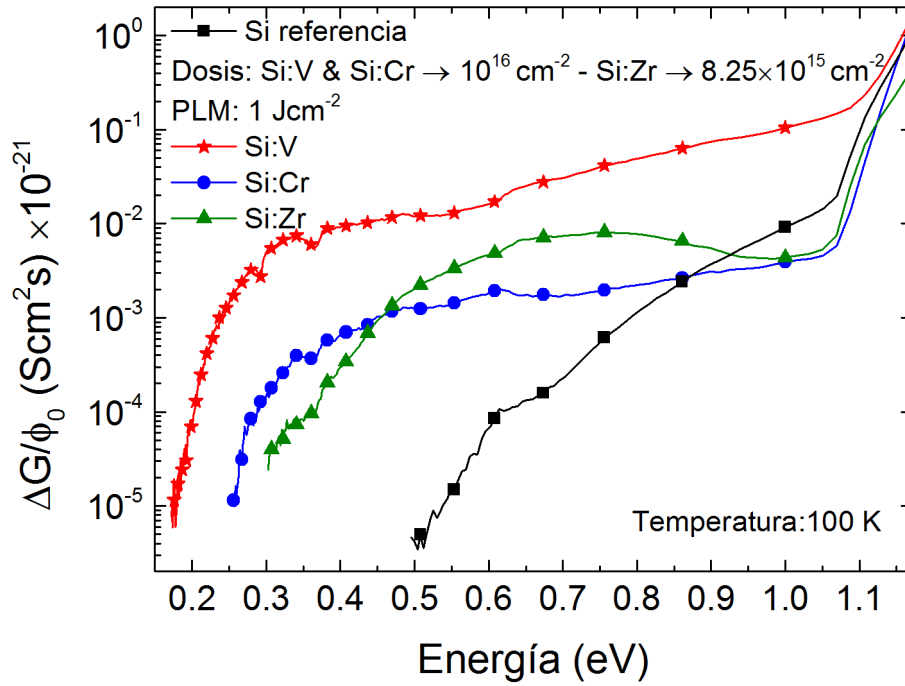


Figura 5.19 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes para las muestras de Si:V, Si:Cr (dosis de 10^{16} cm^{-2} y energía de 32 keV) y Si:Zr (dosis de $8.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ y energía de 49 keV) con posterior PLM a 1 Jcm^{-2} . También se presenta la medida para un sustrato de referencia. Medidas a 100 K.

Se observa claramente como las muestras de Si supersaturado presentan una fotorrespuesta *sub-bandgap* varios órdenes de magnitud superior a la del sustrato virgen de referencia. Además, esta fotorrespuesta se extiende en el infrarrojo hasta energías de 0.18 eV. Resulta interesante observar que la muestra de Si:V es la que presenta mayor fotorrespuesta. La muestra de Si:Cr presenta menor fotorrespuesta pero la forma espectral es bastante similar a la de Si:V. Por último, la muestra de Si:Zr presenta una forma espectral diferente, con una amplia banda de fotoconductancia *sub-bandgap*, presentando un máximo alrededor de 0.75 eV. Serán necesarios estudios posteriores de los nuevos elementos para poder obtener más conclusiones, pero resulta interesante destacar como el frente de fotoconductancia *sub-bandgap* depende del metal de transición utilizado. En el caso del Si:V el frente aparece $\sim 0.18 \text{ eV}$, en el Si:Cr en $\sim 0.25 \text{ eV}$ y en el Si:Zr en $\sim 0.3 \text{ eV}$. Si asociamos, tal y como hemos hecho hasta ahora, el frente de fotoconductancia *sub-bandgap* con alguna de las transiciones que involucren a la BI ($\text{BV} \rightarrow \text{BI}$ o $\text{BI} \rightarrow \text{BC}$), este resultado estaría indicándonos que las posiciones energéticas de las diferentes BI dependen de los diferentes metales de transición.

Este último resultado es de gran importancia, pues nos sugiere que sería posible realizar ingeniería de materiales de BI, pudiendo seleccionar la posición energética de la BI con tal de seleccionar adecuadamente el metal de transición correspondiente. Esto sería crítico a la hora de diseñar fotodetectores de IR que puedan ser sintonizados a la longitud de onda de detección deseada, o en el campo de la fotovoltaica permitiría seleccionar la posición energética de la BI adecuada para maximizar la eficiencia de las células.

Todas las observaciones presentadas en este apartado, junto con el hecho de que las características más diferenciables en cuanto a la forma espectral y valores de $\Delta G/\phi_0$ se hayan observado en las muestras que presentan concentraciones del metal de transición que superan el límite de Mott, permiten reafirmar la teoría de materiales de BI basados en impurezas profundas.

5.5 EFECTO DE LA ILUMINACIÓN INFRARROJA EN EL PROCESO DE BLOQUEO ELÉCTRICO

En la sección anterior se observó un comportamiento de la fotoconductancia con la temperatura característico de las muestras que presentaban concentraciones de vanadio superiores al límite de Mott. En la Figura 5.16 se observó cómo los valores de $\Delta G/\phi_0$ en estas muestras (implantadas con dosis de 10^{15} y 10^{16} cm⁻²) se incrementaban a medida que la temperatura disminuía hasta una determinada temperatura, a partir de la cual se invertía la tendencia y la magnitud $\Delta G/\phi_0$ disminuía sus valores con la disminución de la temperatura. Esta característica resultó ser más notable para el caso de la muestra implantada con la mayor dosis de 10^{16} cm⁻².

La Figura 5.20 presenta los valores de $\Delta G/\phi_0$ obtenidos a partir de la Figura 5.15 para cada temperatura y a una energía de los fotones de 0.8 eV de la muestra implantada con dosis de 10^{16} cm⁻² y PLM de 1 Jcm⁻². Se aprecia claramente la tendencia descrita en el párrafo anterior, con un máximo de $\Delta G/\phi_0$ para una temperatura aproximada de 100 K.

Con el fin de analizar en mayor profundidad este comportamiento, se realizaron medidas de transporte eléctrico en función de la temperatura bajo condiciones de iluminación. En concreto, se midieron la conductancia de hoja de la muestra de Si:V

5.5 EFECTO DE LA ILUMINACIÓN INFRARROJA EN EL PROCESO DE BLOQUEO ELÉCTRICO

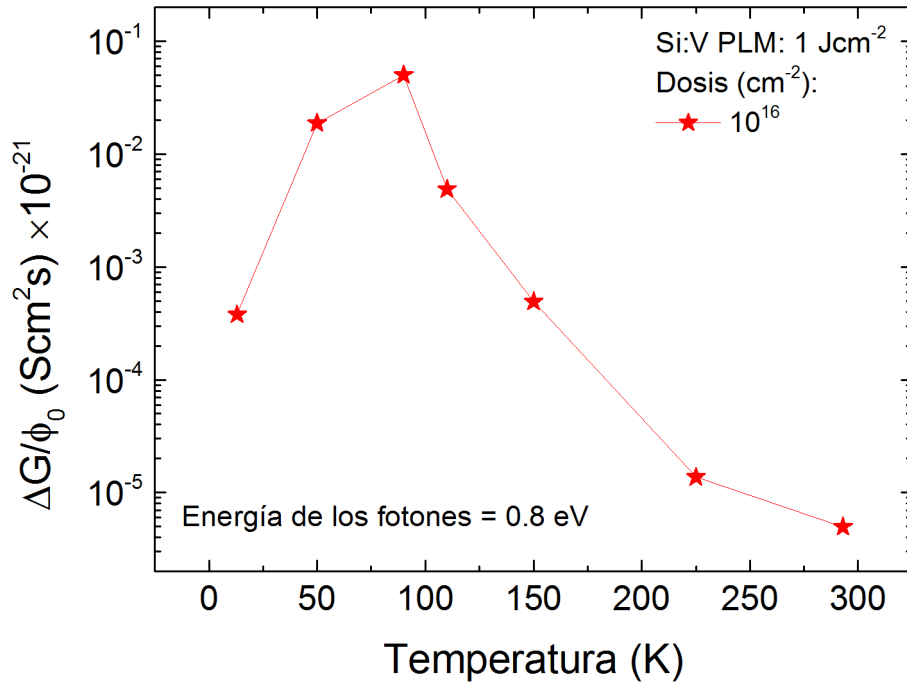


Figura 5.20 Valores de la fotoconductancia espectral en función de la temperatura y a 0.8 eV de energía de los fotones para la muestra de Si supersaturado con V con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM a 1 Jcm^{-2} .

implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM de 1 Jcm^{-2} . Para obtener las condiciones de iluminación *sub-bandgap*, se utilizó el montaje descrito en el capítulo de técnicas experimentales, apartado 2.4.3.

La Figura 5.21 presenta los resultados de conductancia de hoja en función de la temperatura para un sustrato de silicio de referencia en oscuridad y para la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM de 1 Jcm^{-2} tanto en condiciones de oscuridad como bajo iluminación *sub-bandgap*. Los símbolos triangulares corresponden a otro tipo de medidas que serán comentadas en el apartado siguiente de este capítulo. Se observa que los valores de conductancia de hoja tanto en oscuridad como bajo iluminación no presentan diferencias apreciables en el rango de temperaturas de 300 – 110 K, exhibiendo el transporte en paralelo entre el material de BI y el sustrato de silicio ya explicado en el capítulo anterior. Para temperaturas menores a 110 K, se observan diferencias entre ambas condiciones de medida. Mientras que la medida en oscuridad presenta el efecto de desacoplo eléctrico para a continuación, a muy bajas temperaturas, exhibir una conductancia de hoja prácticamente independiente de la temperatura, la medida bajo condiciones de iluminación *sub-bandgap* continúa mostrando un transporte en la región de acoplo hasta una temperatura aproximada de 80

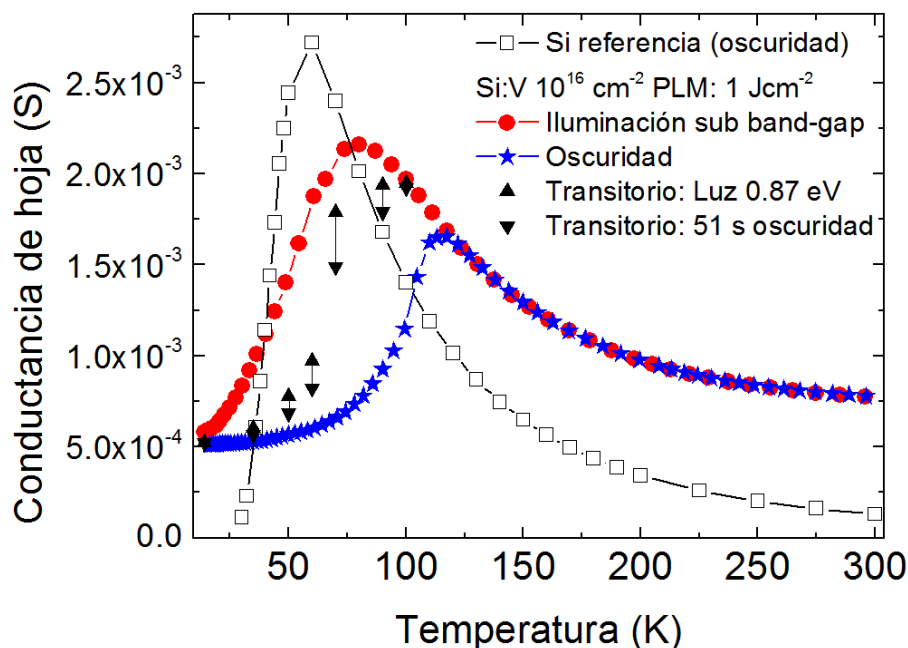


Figura 5.21 Medidas de conductancia de hoja en función de la temperatura para un sustrato de Si de referencia y para la muestra de Si:V implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y posterior PLM a 1 Jcm^{-2} . La muestra de Si:V se midió en condiciones de oscuridad total y en condiciones de iluminación con luz monocromática de energía de 0.87 eV, mientras que la muestra de Si de referencia se midió en condiciones de oscuridad total. Los símbolos triangulares representan los resultados de un tipo de medidas que se analizarán en el próximo apartado.

K, a partir de la cual presenta una disminución de la conductancia de hoja que corta a la conductancia de hoja del sustrato del silicio para tender a muy bajas temperaturas hacia la conductancia de hoja en la región de oscuridad. Este proceso implica que el incremento más notable de la conductancia de hoja producido por la iluminación *sub-bandgap* se produzca en el rango de temperaturas de 110 – 25 K. Este rango de temperaturas coincide con el rango en el que obtenemos los máximos valores de $\Delta G/\phi_0$ en la Figura 5.20.

Discusión

Un posible mecanismo para explicar el origen de la brusca diferencia de conductancias de hoja observada en la Figura 5.21 entre el estado de oscuridad y el estado de iluminación es el del efecto bolométrico. Este efecto se define como un aumento en la conductividad de un material debido a un aumento de la temperatura, al ser este iluminado con radiación infrarroja. Es decir, este efecto no consiste en transiciones ópticas entre bandas o estados, sino que se basa en un proceso térmico dado

5.5 EFECTO DE LA ILUMINACIÓN INFRARROJA EN EL PROCESO DE BLOQUEO ELÉCTRICO

por la energía infrarroja radiante. Un determinado grupo de detectores infrarrojos, los denominados bolómetros, basan su funcionamiento en este principio, y se utilizan principalmente en aplicaciones en las que no se requiera un tiempo de respuesta corto.³ Esto es debido a que el efecto bolométrico presenta unos tiempos de respuesta y relajación mucho más lentos que los asociados a la generación de portadores por transiciones ópticas.³

Es razonable suponer que este efecto pueda tener lugar en los resultados presentados en la Figura 5.21, debido a que estamos iluminando con un flujo de fotones muy alto proporcionado por el elemento de SiC, filtrando únicamente los fotones de energías superiores a 1.1 eV. Por tanto, cabe la posibilidad de que, aunque el termopar que está colocado muy próximo a la muestra mida la temperatura del dedo frío, la superficie de la muestra que está siendo iluminada con infrarrojo se encuentre a una temperatura superior.

Con el fin de analizar esta posibilidad podemos realizar una experiencia visual sobre los datos presentados en la Figura 5.21. Si estuviese produciéndose un efecto bolométrico, significaría que las medidas de conductancias de hoja bajo la condición de iluminación estarían desplazadas sobre el eje de temperaturas. Si la temperatura real de la superficie de la muestra fuese mayor que la que mide el termopar, bastaría con desplazar la curva en iluminación sobre el eje de temperaturas hacia temperaturas mayores, debiendo por tanto coincidir la curva de iluminación con la de oscuridad. Si realizamos esta visualización, comprobaremos que los valores de conductancia de hoja obtenidos en iluminación y que son superiores a 1.7×10^{-3} S no coinciden con los obtenidos en la condición de oscuridad, siendo en todo momento superiores a los mismos. Por lo tanto, a priori, podríamos descartar el efecto bolométrico como posible explicación.

También es posible realizar un análisis más formal de los resultados para estudiar si se está produciendo un efecto bolométrico. Si este fuese el caso, implicaría que un aumento de la temperatura debe tener como consecuencia un aumento de la conductancia. Por tanto, este efecto solo podría darse en los rangos de temperatura en los que los valores de la conductancia aumenten con la temperatura. Es decir, en aquellas regiones de la curva $G(T)$ con pendiente positiva. Matemáticamente, escribiríamos la anterior afirmación haciendo uso de la primera derivada de la conductancia de hoja en función de la temperatura:

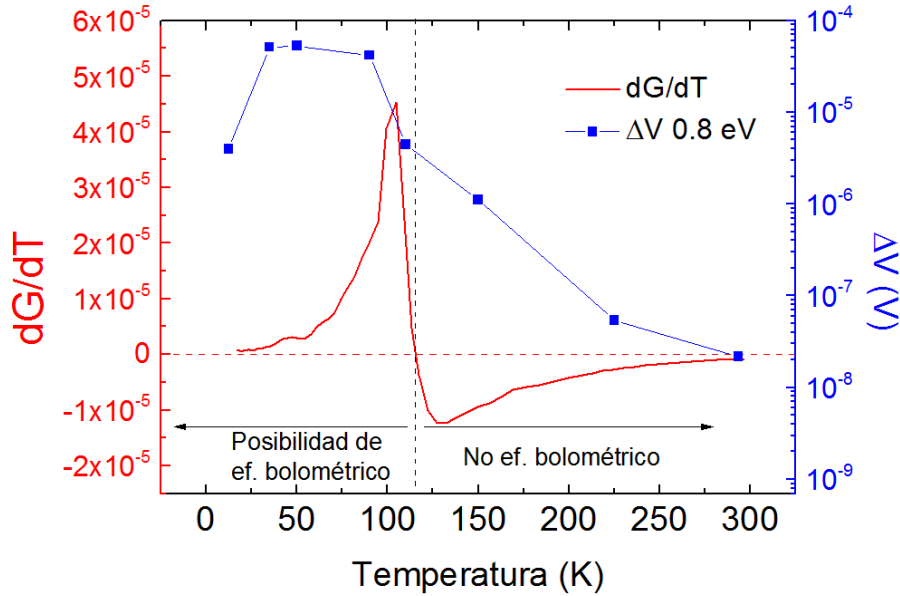


Figura 5.22 Eje izquierdo: derivada de los valores de la conductancia de hoja con respecto a la temperatura para la muestra de Si:V implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM a 1 Jcm^{-2} . Esta derivada se realiza sobre la medida en oscuridad de la Figura 5.21 y se representa en función de la temperatura. Eje derecho: Valores de incremento de tensión registrados por el *Lock-in* entre el estado de oscuridad y el estado de iluminación. La línea discontinua horizontal marca el cambio de signo de los valores de la derivada, mientras que la línea discontinua vertical indica las regiones en donde se puede dar o no el efecto bolométrico en función del signo de la derivada.

$$\frac{dG}{dT} > 0 \quad (5.34)$$

De hecho, cuanto mayor sea la magnitud de la derivada, es decir, cuanto más pronunciada sea la pendiente positiva de la conductancia de hoja, más intenso debería ser el efecto bolométrico.

La Figura 5.22 presenta un análisis del efecto bolométrico. En el eje izquierdo de ordenadas se representa la magnitud de la derivada de la conductancia de hoja con respecto a la temperatura. Los valores son los correspondientes a la línea continua roja. En el eje derecho de ordenadas y con símbolos de cuadrados azules se presentan los valores de variación de tensión obtenidos directamente de la medida del *Lock-in* entre el estado de oscuridad y el de iluminación a una energía de los fotones de 0.8 eV. Es decir, esta magnitud es directamente proporcional a la fotoconductancia. Se observa como la curva de dG/dT toma valores negativos en el intervalo 300 – 120 K para a continuación cambiar de signo para el intervalo 120 – 15 K. Se han señalado las regiones en las que un efecto bolométrico podría o no tener lugar en función del signo de la derivada.

5.5 EFECTO DE LA ILUMINACIÓN INFRARROJA EN EL PROCESO DE BLOQUEO ELÉCTRICO

Vemos como para la región de temperaturas para las que $dG/dT < 0$ y por tanto no sería posible un efecto bolométrico, las medidas de fotoconductancia espectral confirman un incremento de la fotoconductividad. En la región en la que sí es posible un efecto bolométrico observamos como los valores de ΔV son los mas altos, sin embargo, la tendencia no es la asociada a un efecto bolométrico. Vemos como la magnitud de la derivada positiva decrece rápidamente al disminuir la temperatura. Si el efecto de fotoconductividad fuese bolométrico, los valores de ΔV deberían disminuir en la misma proporción, sin embargo, se observa como se mantienen prácticamente constantes para disminuir únicamente a la última temperatura tomada. Tras este análisis podemos finalmente descartar que la fotoconductancia observada sea debida a un efecto bolométrico.

Como posible explicación al origen de la fotoconductancia observada en la Figura 5.21 se propone un mecanismo de acoplo – desacoplo eléctrico de la bicapa activado mediante la iluminación *sub-bandgap*. Es decir, para temperaturas menores a la temperatura de desacoplo en condiciones de oscuridad, la iluminación *sub-bandgap* activa un mecanismo que deshace el bloqueo eléctrico en una determinada fracción, permitiendo sumar a la conductancia del material de BI una fracción de la conductancia del sustrato de silicio.

Dado que el origen del desacoplo eléctrico se encuentra aún bajo estudio, resulta complicado dar una explicación a este proceso de acoplo – desacoplo activado mediante la iluminación *sub-bandgap*. En el capítulo anterior se ha propuesto como posible origen del bloqueo eléctrico el efecto de las colas de implantación. Esta región de la bicapa define la interfaz entre los dos materiales, el material de banda intermedia y el sustrato de silicio. En esta región, existirá una alta concentración de átomos de vanadio, pero por debajo de la concentración crítica de deslocalización, por lo que estas impurezas podrían estar actuando como niveles discretos de carga en el seno del gap del silicio. Estos centros podrían actuar como trampas para los portadores favoreciendo los procesos de recombinación o manteniendo la carga atrapada durante un tiempo que será función de la temperatura y de la profundidad de la trampa en el gap del semiconductor. Esta carga atrapada, creará una región espacial de carga fija, la cual a su vez podrá actuar como una barrera eléctrica dentro del semiconductor.

La Figura 5.23 presenta un esquema de la estructura de bandas propuesta por esta hipótesis en las diferentes condiciones de temperatura e iluminación.

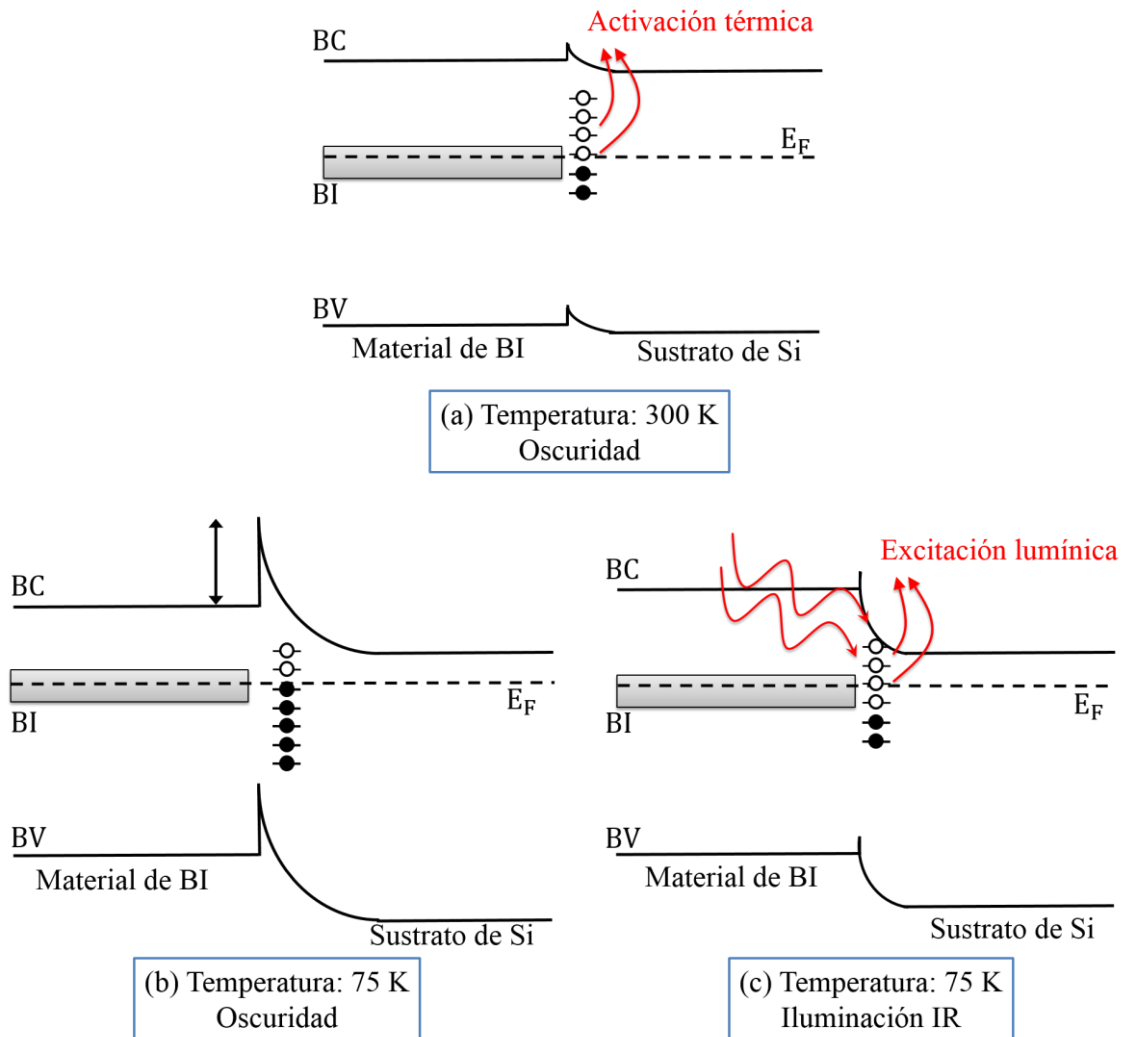


Figura 5.23 Esquema de la estructura de bandas de la unión material de BI / sustrato de Si bajo diferentes condiciones: (a) Temperatura ambiente y en oscuridad. (b) Temperatura de 75 K y en oscuridad. (c) Temperatura de 75 K y bajo iluminación *sub-bandgap*.

- Figura 5.23 (a): A temperatura ambiente, en la región de acoplo, la energía térmica del sistema es suficiente para excitar los estados de carga asociados a las trampas de la frontera, con lo que no existirá apenas carga fija en la interfaz y por tanto no habrá región de vaciamiento en el sustrato de silicio ni bloqueo eléctrico.
- Figura 5.23 (b): Sin embargo, al reducir la temperatura, y en función de la profundidad de las trampas, existirá una temperatura crítica a partir de la cual las trampas comenzarán a atrapar carga de manera efectiva, creando una región de

5.5 EFECTO DE LA ILUMINACIÓN INFRARROJA EN EL PROCESO DE BLOQUEO ELÉCTRICO

carga espacial que producirá un vaciamiento en el sustrato de silicio. Este proceso creará un bloqueo eléctrico en la unión material de BI / sustrato de Si.

- Figura 5.23 (c): Para temperaturas bajas, cuando el proceso de bloqueo está activo, al iluminar el semiconductor con luz de energía menor que el *bandgap* pero superior a la necesaria para excitar las trampas, se produce una disminución de la carga atrapada por las trampas y por tanto una disminución del proceso de bloqueo, permitiendo que una determinada fracción del sustrato de silicio vuelva a participar en el transporte eléctrico. Esta sería una hipótesis plausible para poder explicar el proceso de desacoplo – acoplo producido por la iluminación *sub-bandgap*.

El fenómeno propuesto se asemeja en gran medida al proceso de bloqueo eléctrico que existe en un material policristalino, en la región de las fronteras entre granos. Estas regiones, que se pueden asimilar a superficies, exhiben una alta densidad de estados de carga. Estos estados crean a su vez un campo eléctrico local que vacía la región del semiconductor bulk de cada grano hasta una cierta profundidad, lo cual crea un bloqueo al paso de portadores de un grano a otro. Este bloqueo entre cristales se ve significativamente reducido gracias a la excitación luminosa tal y como se ha comprobado en la Ref.¹⁴⁴

En la sección anterior, se asociaron los frentes abruptos de $\Delta G/\phi_0$ espectral observados en las muestras con concentraciones de vanadio por encima del límite de Mott, a las transiciones ópticas que involucraban la BI con algunas de las bandas. En esta sección se ha relacionado la fotoconductancia con el proceso de acoplo asistido por la fotoexcitación de los niveles discretos creados en la región de las colas de implantación y su carácter de trampas de portadores. Desafortunadamente, ambos procesos deben estar produciéndose simultáneamente y no resulta evidente separarlos y observar la contribución de cada uno de ellos por separado. Por tanto, la Figura 5.22 es clave para definir estos dos procesos:

1. Para temperaturas mayores de 100 K, rango en el que la bicapa está acoplada, la fotoconductividad *sub-bandgap* es debida principalmente a la generación de portadores en la banda de conducción del material de BI dada por la absorción de fotones de energía *sub-bandgap* y mediada por la presencia de la BI. Estos portadores se trasvasan hacia la banda de conducción del sustrato de silicio, produciendo un incremento neto de la conductancia de hoja de la bicapa. Es

importante tener en cuenta que si los portadores fotogenerados permaneciesen en el material de BI, no se apreciaría un incremento de la fotoconductancia. Esto es así debido a la alta concentración de portadores de la BI $\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, que sería el término dominante frente a cualquier variación de la concentración de portadores dada por la iluminación.

2. Para temperaturas menores de 100 K, al proceso de fotoconductividad anteriormente descrito de trasvase de portadores hacia el sustrato, hay que sumarle el efecto que la iluminación infrarroja tiene en el proceso de desacoplo. Esta iluminación deshace dicho bloqueo y añade al material de BI, la rama de conducción del sustrato de silicio, incrementando de manera notable la conductancia de hoja del sistema.

En la Figura 5.14 se observó que para temperaturas de 100 y 125 K, los espectros de $\Delta G/\phi_0$ presentan la doble característica o giba así como frentes abruptos de fotoconductancia, ambos fenómenos asociados a evidencias de transiciones que involucran la presencia de una BI. Estas temperaturas corresponden a un rango en el que el desacoplo no es total. Sin embargo, se observa que estas características desaparecen para temperaturas menores. También observamos como el frente de fotoconductancia se desplaza hacia energías menores de los fotones a medida que la temperatura disminuye y cómo este frente pierde intensidad. Estas observaciones sugieren que pueda existir un balance en el que participan los dos procesos que dan lugar a la fotoconductancia. Este balance, después de estas últimas observaciones, dependería de la temperatura, indicándonos que en el rango de 100 – 125 K la contribución dada por la fotogeneración que involucra a la BI podría ser más notable frente al proceso de acoplo – desacoplo dado por la presencia de estados discretos en la región de las colas.

5.6 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE FOTOCONDUCTIVIDAD

Tal y como se describió en el apartado 5.1.3 de este capítulo, es posible extraer información de las propiedades optoelectrónicas de un material mediante el análisis de los procesos dinámicos de fotoconductividad.

5.6 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE FOTOCONDUCTIVIDAD

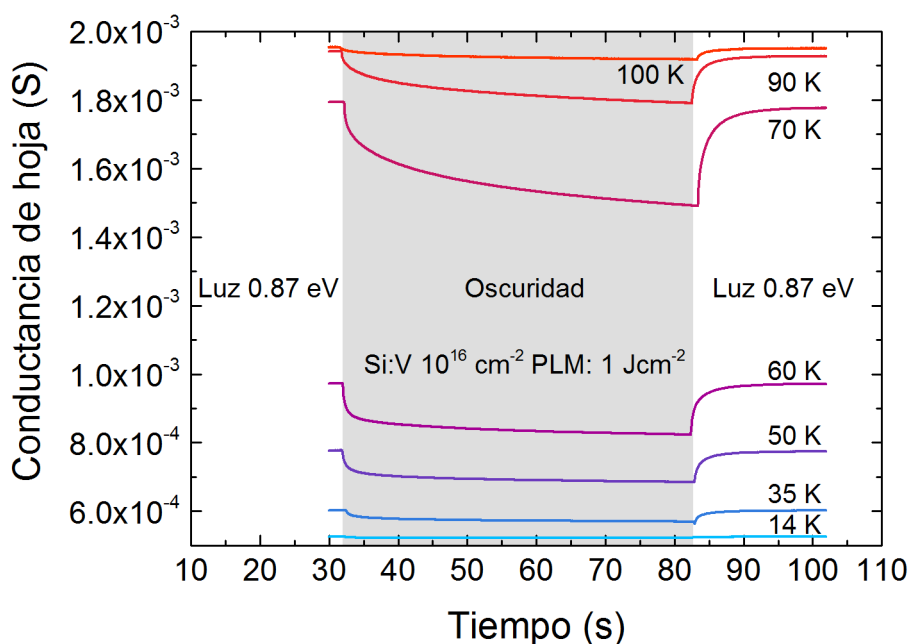


Figura 5.24 Dinámica de los transitorios de fotoconductancia entre oscuridad e iluminación para la muestra de Si:V implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM a 1 Jcm^{-2} . Se presentan para diversas temperaturas. El transitorio de iluminación se realiza con luz monocromática de energía 0.87 eV

La Figura 5.24 representa los transitorios de oscuridad e iluminación realizados sobre la muestra implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y procesada mediante PLM con una densidad de energía de 1 Jcm^{-2} . Para realizar estos transitorios, la muestra fue previamente iluminada durante un tiempo de 5 minutos con luz monocromática de energía igual a 0.87 eV. A continuación, en el tiempo 32 segundos aproximadamente, se apagó la excitación lumínica y se monitorizó el decaimiento de la conductancia de hoja hacia su estado de oscuridad durante un tiempo de 51 segundos. Tras este intervalo, se volvió a conectar la iluminación externa y se registró el transitorio de fotoexcitación durante ~20 segundos. Esta medida se realizó a diferentes temperaturas.

Se observa que la magnitud del cambio de conductancia durante el transitorio es dependiente de la temperatura a la cual se realiza. En concreto, el transitorio de oscuridad a 70 K es el que mayor cambio de conductancia exhibe mientras que el menor de todos corresponde al transitorio de oscuridad a 14 K. Es interesante resaltar que los transitorios de oscuridad exhiben un proceso de relajación muy lento, observándose como al cabo de los 51 segundos no se ha alcanzado el estado estacionario. Este efecto se observa más claramente en el transitorio a 70 K. Al contrario, el transitorio en

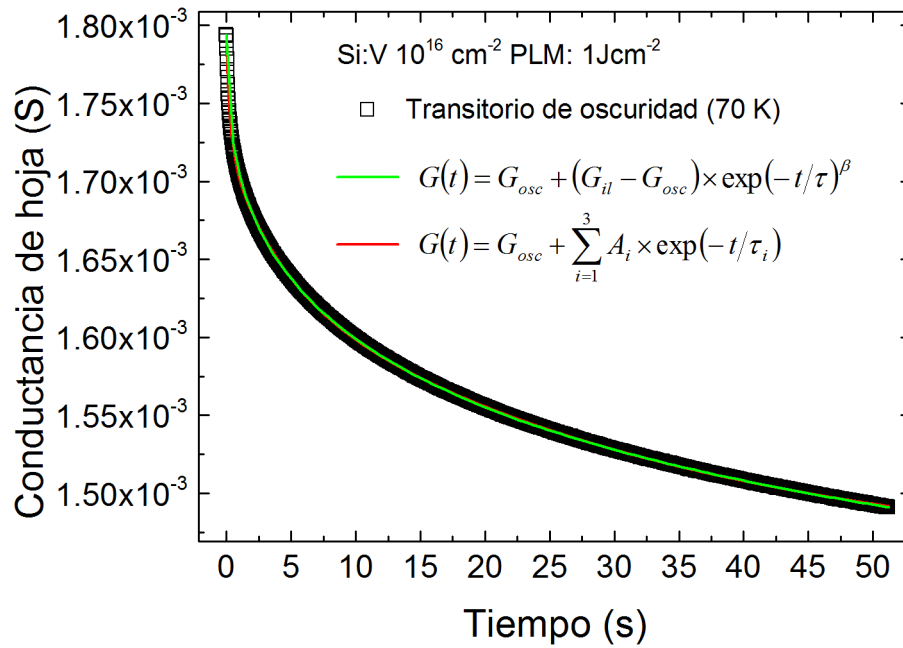


Figura 5.25 Ajustes a 70 K del transitorio de relajación hacia el estado de oscuridad de la muestra de Si:V implantada con la dosis de 10^{16} cm^{-2} y PLM a 1 Jcm^{-2} . Se presenta el ajuste a la función *stretched* y el ajuste a la función suma de exponenciales con hasta tres términos.

iluminación se realiza de manera muy rápida y en menos de los 20 segundos finales se ha recuperado el estado inicial de iluminación.

Los valores de conductancia de hoja correspondientes al estado de oscuridad y los correspondientes al estado de iluminación para cada temperatura se han representado mediante símbolos triangulares en la Figura 5.21. En concreto se puede observar como el estado de iluminación de las medidas del transitorio presenta valores de conductancia de hoja menores a los obtenidos en las medidas de transporte bajo iluminación. Este hecho es justificable si tenemos en cuenta que en el caso de las medidas de transporte bajo iluminación se iluminó con toda la luz proporcionada por elemento global, filtrando únicamente las componentes de los fotones con energías superiores a 1.1 eV, mientras que en el caso de los transitorios, el flujo de fotones ha sido mucho menor, al utilizar el monocromador para iluminar la muestra únicamente con fotones de energía igual a 0.87 eV. También se observan diferencias en cuanto al estado final de oscuridad. Vemos como tras los 51 segundos en oscuridad, los valores de conductancia de hoja distan mucho de alcanzar los obtenidos en las medidas de transporte bajo oscuridad.

La observación de estos transitorios de relajación hacia el estado de oscuridad tan lentos sugiere que el transitorio pueda estar siendo controlado por la dinámica de

5.6 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE FOTOCONDUCTIVIDAD

Tabla 5.1 Resultados de los ajustes de transitorio

Temperatura (K)	G_{osc} (S)	τ (s)	β (u.a.)
100	1.9×10^{-3}	34.05	0.42
90	1.7×10^{-3}	42.56	0.41
70	1.3×10^{-3}	42.15	0.41
60	8.1×10^{-4}	3.61	0.29
50	6.8×10^{-4}	2.32	0.35
35	5.7×10^{-4}	4.77	0.36
14	5.2×10^{-4}	3.50	0.39

trampas presentes en el material. Tal y como se describió en el apartado 5.1.3 de este capítulo, la presencia de trampas en el material puede provocar tiempos de relajación largos, al capturar uno de los tipos de portadores fotogenerados, evitando así su recombinación con el portador de signo contrario correspondiente.

En la Figura 5.25 se representa el transitorio de relajación a 70 K, así como ajustes a las dos funciones descritas por las ecuaciones (5.24) y (5.25), la función suma de exponenciales y la función exponencial *stretched*. Estas dos funciones suelen utilizarse para describir la dinámica de las trampas. Ambas funciones presentan unos ajustes muy exactos, con coeficientes de correlación de 0.9999 en ambos casos.

Sin embargo, es importante destacar una característica concreta de estos ajustes. Vemos que al cabo de los 51 segundos aproximadamente, el transitorio no ha alcanzado su estado estacionario de oscuridad. Para poder ajustar correctamente este transitorio mediante la función suma de exponenciales han sido necesarias hasta tres exponenciales simples. Desafortunadamente, el montaje y el diseño del programa utilizado para realizar estas medidas no permitieron obtener un transitorio más largo, por lo que efectivamente, la Figura 5.25 presenta una falta importante de información.

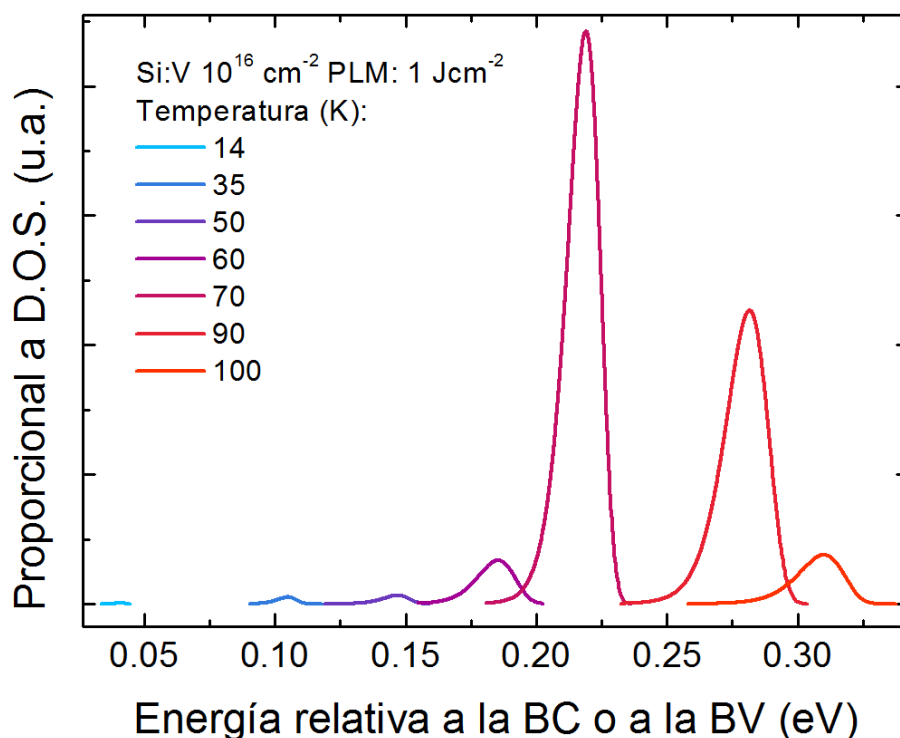


Figura 5.26 Función proporcional a la densidad de estados de trampas con respecto a su posición energética en el gap del Si, obtenida a través de la transformada inversa de Laplace de las funciones exponenciales *stretched* realizadas para cada temperatura de medida.

Es de esperar que para ajustar un transitorio más largo de manera satisfactoria habrían sido necesarias más de tres exponenciales simples, por lo que llegamos al problema de que la función suma de exponenciales no estaría describiendo correctamente la física subyacente al transitorio. Cada exponencial decreciente estaría describiendo la dinámica de una trampa concreta. Dado que el vanadio en silicio introduce como máximo tres niveles discretos,¹³⁷ y teniendo en cuenta que cada término de decaimiento exponencial estaría asociado a un nivel concreto, no sería razonable aceptar que el proceso de decaimiento de la fotoconductividad venga dado por la función suma de exponenciales decrecientes, pues implicaría que existirían más de tres niveles discretos. Por esta razón, utilizaremos la función exponencial *stretched* para describir este sistema, con lo que se supondrá que el transitorio vendrá controlado por la dinámica de excitación térmica de una cierta distribución continua de trampas.

Se realizaron ajustes a la función exponencial *stretched* para los transitorios de oscuridad a todas las temperaturas. Para realizar estos ajustes al transitorio descrito por la ecuación (5.25), se ha tomado la aproximación $n(t) \propto G(t)$. Además, se ha fijado el valor de G_{il} al valor de la conductancia justo antes de apagar la iluminación. Al no

5.6 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE FOTOCONDUCTIVIDAD

haberse alcanzado el estado de equilibrio en oscuridad, se ha tomado G_{osc} como un parámetro de ajuste. Los resultados de los ajustes se resumen en la Tabla 5.1.

Observamos como los valores de G_{osc} exhiben la tendencia de disminución a medida que disminuye la temperatura, tal y como se vio en la Figura 5.21. Por otro lado, los valores de la constante efectiva de tiempo exhiben un cambio abrupto entre el rango de temperaturas de 100 – 70 K al de 60 – 14 K, disminuyendo en un orden de magnitud. Por último el factor β no parece presentar una tendencia concreta.

Una vez conocidos los parámetros que describen los transitorios de oscuridad, aplicaremos el procedimiento descrito en el apartado 5.1.3 y en el apéndice B 1, y realizaremos la transformada inversa de Laplace de la función exponencial *stretched* que ajustan cada uno de los transitorios a cada temperatura. Como resultado obtendremos la función distribución de constantes de tiempos, que haciendo uso de la relación (5.29), representaremos como una función proporcional a la distribución de trampas en el gap del semiconductor.

La Figura 5.26 presenta el resultado para cada temperatura de la transformada inversa de Laplace a las funciones exponenciales *stretched*, es decir, el eje de ordenadas representa valores proporcionales a la densidad de estados (D.O.S.) de trampas en el gap del semiconductor. Puesto que mediante este método no es posible averiguar con respecto a qué banda está situada la distribución de trampas, la posición energética aparece relativa a alguna de las bandas del semiconductor. Sin embargo, teniendo en cuenta que el máximo de D.O.S. obtenido se sitúa en torno a 0.2 eV y que en la literatura científica se refiere un nivel donador del V en Si a una energía de $E_C - 0.2$,¹³⁷ (con E_C posición energética de la banda de conducción), podemos sugerir que el eje de abscisas representa la posición energética con respecto a la banda de conducción del Si. Observamos como a partir de 100 K, la distribución comienza a crecer para energías menores de 0.32 eV. Esta distribución continúa aumentando su valor para 90 y 70 K a medida que se desplaza hacia energías menores de los fotones. Finalmente, para temperaturas menores de 70 K presenta una disminución abrupta de su valor, mientras continua desplazándose hacia energías menores de los fotones.

La Figura 5.26 presenta un resultado muy novedoso, puesto que no se ha encontrado en la literatura el uso de este procedimiento realizado a diferentes temperaturas para obtener las densidades de trampas. De hecho, la Figura 5.26 sugiere

5 PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS

que al realizar este procedimiento a cada temperatura, se ha barrido una densidad de trampas que se extiende desde los 0.32 eV hasta prácticamente 0.05 eV. Efectivamente, la Figura 5.26 parece indicar que si se hubiesen tomado transitorios de relajación tomando un intervalo menor de temperaturas, la envolvente de la representación de todas las D.O.S. hubiese dibujado una distribución de trampas con un máximo bien definido en el rango de energías de 0.2 – 0.25 eV.

Resulta muy notable comparar la Figura 5.26 con la figura de la fotoconductividad espectral de las muestras de silicio con concentraciones de vanadio por encima del límite de Mott (Figura 5.14 y Figura 5.15). En estas figuras se observó que una propiedad notable y característica de estas muestras es que exhibían un frente muy abrupto de la fotoconductancia para el rango de energías 0.3 – 0.1 eV a las temperaturas de 100, 50 y 14 K y que fue asociado a transiciones ópticas que involucrasen la BI ($BV \rightarrow BI$ o $BI \rightarrow BC$). La energía de estos frentes de la fotoconductancia coincide con la distribución energética de la DOS dada por la Figura 5.26.

Esta concurrencia entre la energía de inicio de la fotoconductancia *sub-bandgap* en las muestras con BI y las energías de la distribución continua de densidad de estados obtenida en la Figura 5.26 sugieren que ambos fenómenos están interrelacionados. La naturaleza de una BI en relación a su efecto en la dinámica de los transitorios no ha sido aún estudiada, pero de la misma manera que actúan las trampas, una BI podría permitir que exista un desequilibrio de portadores fotoexcitados en la BC o la BV, teniendo como consecuencia la aparición de una fotoconductancia remanente con transitorios de regreso al estado de oscuridad lentos. Por lo tanto, se sugiere que el análisis dependiente de la temperatura de los transitorios de relajación mediante el uso de la transformada inversa de Laplace ha permitido obtener la posición energética y forma de la DOS asociada a la propia BI en el seno del gap del Si.

5.7 CONCLUSIONES

El análisis de la fotogeneración espectral de portadores en función de la temperatura ha permitido identificar el origen de la fotoconductividad *sub-bandgap* que aparece en el Si virgen de referencia y relacionarla con los defectos de superficie.

Del análisis de la muestra de Si implantado con Si se ha concluido que los defectos estructurales remanentes tras el proceso de implantación iónica y posterior PLM producen un incremento de la fotogeneración de portadores para energías de los fotones *sub-bandgap*. Sin embargo, esta fotogeneración no ha resultado ser muy intensa (menor a un orden de magnitud con respecto a la del sustrato de Si de referencia) y a su vez ha producido un incremento notable del nivel de ruido eléctrico, como consecuencia del desorden estructural introducido así como de los caminos alternativos de recombinación no radiativa asociados a los defectos.

Se han identificado importantes diferencias en el estudio de la fotoconductancia espectral de las muestras de Si supersaturado con metales de transición en función de la dosis de implantación. El estudio se centró en el Si supersaturado con V, aunque fue posible realizar unas medidas preliminares en muestras de Si supersaturado con Cr o Si supersaturado con Zr. Aquellas muestras que presentaban concentraciones de vanadio superiores al límite de Mott, mostraban altos valores de fotoconductancia, así como una fotorrespuesta que se extendía hasta energías de los fotones de 0.1 eV. Además, la forma espectral de su fotorrespuesta presentaba características propias de los procesos de absorción que involucran a una BI, tales como frentes de fotoconductancia abruptos o gibas en la forma espectral cuando la BI no es lo suficientemente ancha como para que solapen ambas transiciones ($BV \rightarrow BI$ y $BI \rightarrow BC$). Por otro lado, las muestras con concentraciones inferiores al límite de Mott, presentaban una fotoconductancia *sub-bandgap* monótona decreciente al disminuir la energía de los fotones que fue asociada a la fotoexcitación de los niveles donores introducidos por los átomos de vanadio. Asimismo, no es posible asociar la fotoconductancia en las muestras de Si:V con concentraciones superiores al límite de Mott a los defectos remanentes, pues las muestras de Si:Si, que exhibían una estructura cristalina mucho más defectuosa, presentaban una fotoconductancia mucho menor.

El estudio del efecto de la iluminación infrarroja en las propiedades de transporte eléctrico ha permitido identificar dos componentes en la fotogeneración observada en los materiales que superan el límite de Mott: una componente cuando la bicapa se encuentra acoplada y correspondiente a la fotogeneración de portadores en el material de BI y trasvase de portadores al sustrato y otra componente más intensa asociada al efecto de neutralización del bloqueo eléctrico activado por la iluminación infrarroja. Se ha asociado el efecto de neutralización del bloqueo a la fotoexcitación de

5 PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS

los centros y trampas de carga existentes en la interfaz material de BI / sustrato de Si, lo que tiene como consecuencia una disminución de la altura de la barrera del bloqueo al reducirse la carga espacial fija.

Por último, el análisis en función de la temperatura de los transitorios lentos de fotoconductancia ha permitido obtener la distribución en energía de la D.O.S., que ha sido asociada con la posible D.O.S. de la propia BI en el seno del gap del Si.

6 FOTCONDUCTIVIDAD SUB-BANDGAP A TEMPERATURA AMBIENTE

“A certain ounce of arrogance is not essential in carrying forward an idea. In talking about the device with others, surprising now number of people who either were quite negative and had reasons to suggest it would not function as described or claimed that it would be of little interest and no better than some already existing device”

Willard S. Boyle, galardonado con el premio nobel de Física del 2009 por la invención del CCD.

6.1 INTRODUCCIÓN

Llegados a este punto, se ha mostrado como los materiales de banda intermedia obtenidos mediante silicio supersaturado con vanadio son capaces de extender la respuesta *sub-bandgap* del silicio virgen hasta rangos del infrarrojo largo (10 μm). Sin embargo, hemos podido analizar que esta respuesta infrarroja notable no aparece a temperatura ambiente. Es necesario enfriar las muestras hasta temperaturas criogénicas para que tanto la magnitud de la respuesta como su extensión en el infrarrojo superen en magnitud a la respuesta del silicio virgen.

Tal y como se expuso en el capítulo 1, obtener respuesta en el infrarrojo corto – medio en materiales basados en silicio a temperatura ambiente es de una gran importancia para la industria de los fotodetectores de infrarrojo. Por ello, en este capítulo se discutirán las posibles causas por las que la respuesta *sub-bandgap* del silicio supersaturado con vanadio no ha resultado ser destacable a temperatura ambiente y se analizarán los resultados de un nuevo proceso tecnológico enfocado a resolver uno de los posibles problemas por los que no se obtiene esta propiedad.

Este capítulo será autocontenido en cuanto a que agrupará los resultados estructurales obtenidos mediante ToF-SIMS y TEM, así como los resultados de caracterización optoelectrónica.

6.2 ESTRATEGIAS

En el capítulo anterior observamos que existían dos fenómenos diferenciados por los que las muestras de silicio supersaturado con vanadio exhibían respuesta *sub-bandgap*. Para el rango de temperaturas en el que la bicapa se encuentra acoplada, asociamos la fotoconductividad al proceso de generación de portadores en la lámina supersaturada mediante la asistencia de la banda intermedia y el posterior trasvase de estos portadores fotogenerados al sustrato de silicio. Por el contrario, para el rango de temperaturas en el que la bicapa se encuentra desacoplada se ha observado que la componente más notable en el proceso de fotoconductancia es la debida al proceso de acoplo asistido por la iluminación infrarroja.

Teniendo en cuenta estas dos situaciones, es posible sugerir diferentes estrategias para incrementar y extender la respuesta *sub-bandgap* a temperatura ambiente:

1.- En el apartado 0, Figura 4.9, observamos que la temperatura de desacoplo dependía directamente de la densidad de energía del pulso láser. En concreto, a la menor densidad de energía del pulso láser de 0.6 Jcm^{-2} se producía un proceso de desacoplo eléctrico a una temperatura próxima a 240 K. Siguiendo esta tendencia, sería interesante conseguir muestras de silicio supersaturado con vanadio en las que el proceso de desacoplo fuese llevado hacia temperatura ambiente. De esta manera, la iluminación infrarroja a temperatura ambiente produciría el acoplo de la bicapa incrementando la respuesta fotodetectora. Durante el desarrollo de esta tesis no fue posible fabricar nuevas muestras aparte de las fabricadas al inicio de la misma, por lo que no ha sido posible verificar esta hipótesis. Nuevos procesos de fabricación se encuentran ya diseñados y listos para llevarse a cabo próximamente.

2.- Otra estrategia para incrementar la respuesta infrarroja a temperatura ambiente consistiría en maximizar el trasvase de los portadores fotogenerados en el material de banda intermedia hacia el sustrato de silicio cuando éste está acoplado. En esta línea, se plantea la hipótesis de que el principal fenómeno que reduce drásticamente este trasvase es la recombinación en la región de la interfaz entre el material de banda intermedia y el sustrato de silicio, es decir, la región correspondiente a las colas de implantación. Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, esta región presenta altas concentraciones de vanadio pero por debajo del límite de Mott, por lo cual esta región actuará como una zona con una alta tasa de recombinación asistida por los centros del vanadio. Todo portador fotogenerado en el material de banda intermedia deberá superar la región de las colas de implantación sin ser recombinado, para así pasar al sustrato de silicio e incrementar la conductancia de hoja de la bicapa. Por lo tanto, el objetivo de esta estrategia consistirá en reducir o eliminar la región de las colas de implantación.

En este capítulo se adoptará la estrategia planteada por el punto 2 para extender la respuesta *sub-bandgap* en silicio hasta temperatura ambiente. Para ello, al inicio de esta tesis se diseñó un nuevo proceso de fabricación cuyo objetivo sería el de reducir las colas de implantación. Dado que en este set de fabricación no se conocían aún las propiedades del silicio supersaturado con vanadio, zirconio o cromo, se decidió realizar

el nuevo proceso usando el material que en aquel entonces era más conocido: silicio supersaturado con titanio.

6.3 REDUCCIÓN DE LAS COLAS DE IMPLANTACIÓN

La región de las colas de implantación creada por el efecto de *channeling*, como se comentó en el capítulo de técnicas experimentales, es un efecto de segundo orden producido como consecuencia de la implantación iónica sobre un material cristalino. A pesar de inclinar el cristal 7° con respecto al haz incidente de iones, tras sucesivas dispersiones de los iones incidentes con la red cristalina del material a implantar, una cierta fracción de los mismos pueden encontrar direcciones preferentes del cristal, de manera a que el número de dispersiones con los átomos de la red cristalina se reduce de manera considerable. Al reducirse los procesos de dispersión, estos iones pierden mucha menos energía y consiguen penetrar una profundidad mayor en el material.

Un proceso tecnológico usado para eliminar las colas de implantación es el denominado de preamorfización. Se define como el uso de una implantación previa con una especie no dopante, con el fin de destruir la estructura de orden cristalino del sustrato antes de realizar la implantación principal con el dopante.^{145, 146} De esta manera, la capa implantada resultará amorfizada tras el proceso de preamorfización, eliminándose el efecto de *channeling* y dando a lugar a que las implantaciones posteriores presenten perfiles de concentración en profundidad mucho más abruptos.

El proceso de fabricación seguido ha consistido en los siguientes pasos:

1.- Se ha partido de una oblea de silicio idéntica a las utilizadas hasta este punto, es decir, silicio tipo n, dopada con fósforo con una concentración de $2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, movilidad $1450 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente, orientación (1 1 1), resistividad de $200 \Omega \text{ cm}$ y espesor de $300 \mu\text{m}$.

2.- Se preamorfiza mediante una implantación de Si^{28} con una energía de 170 keV y una dosis de 10^{16} cm^{-2} .

3.- Se realiza una doble implantación de Ti^{48} : En primer lugar con una energía de 32 keV y una dosis de 10^{15} cm^{-2} y seguidamente con una energía de 150 keV y una dosis de $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

4.- Por último se somete la muestra a un proceso PLM con una densidad de energía del pulso láser de 1.8 Jcm^{-2} .

Asimismo, se fabricaron paralelamente muestras siguiendo el mismo proceso descrito pero eliminando el paso de preamorfización número 2. De esta manera se dispondrá de una muestra de referencia con titanio pero sin preamorfización, con la que se podrán comparar los resultados experimentales obtenidos.

El proceso de doble implantación de titanio descrito en el paso número 3 del proceso de fabricación ha sido diseñado previamente con el objetivo de obtener láminas de silicio supersaturado con titanio de espesores mayores que las obtenidas mediante implantaciones simples. Gracias a estos espesores mayores fue posible realizar un estudio exhaustivo de las propiedades ópticas de estas láminas, obteniéndose valores del coeficiente de absorción para energías *sub-bandgap* del orden de $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en el material de banda intermedia.¹⁴⁷ También se analizó la fotoconductancia *sub-bandgap* de estas muestras para temperaturas criogénicas, descartando que el origen de la misma fuese debido a los defectos estructurales remanentes tras el proceso de fabricación.²⁸

Con el objetivo de estudiar previamente el efecto de la preamorfización en la subsecuente implantación de titanio, se ha realizado la simulación del proceso de implantación iónica usando el programa de simulación de procesos ATHENA del grupo de programas SILVACO.⁴⁸ Este programa es capaz de simular el proceso de implantación iónica sobre un material cristalino, reproduciendo los fenómenos de *channeling* y de amorfización por daño de la red. Para ello se utilizan dentro del código del programa métodos estadísticos basados en el método de Monte-Carlo.¹⁴⁸ En el apéndice C 1 se presenta una breve descripción del método así como el código utilizado para simular los procesos de implantación iónica.

La Figura 6.1 presenta los resultados obtenidos de la simulación del proceso de implantación iónica para la muestras preamorfizada así como para la muestra de referencia. Asimismo se presentan los perfiles de concentración en profundidad obtenidos mediante la técnica ToF-SIMS, tras el proceso de fabricación de ambas muestras.

En primer lugar hay que destacar lo bien que se ajustan los resultados de la simulación con respecto a los resultados experimentales, reproduciéndolos con gran exactitud en el rango de concentraciones superiores a $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A continuación

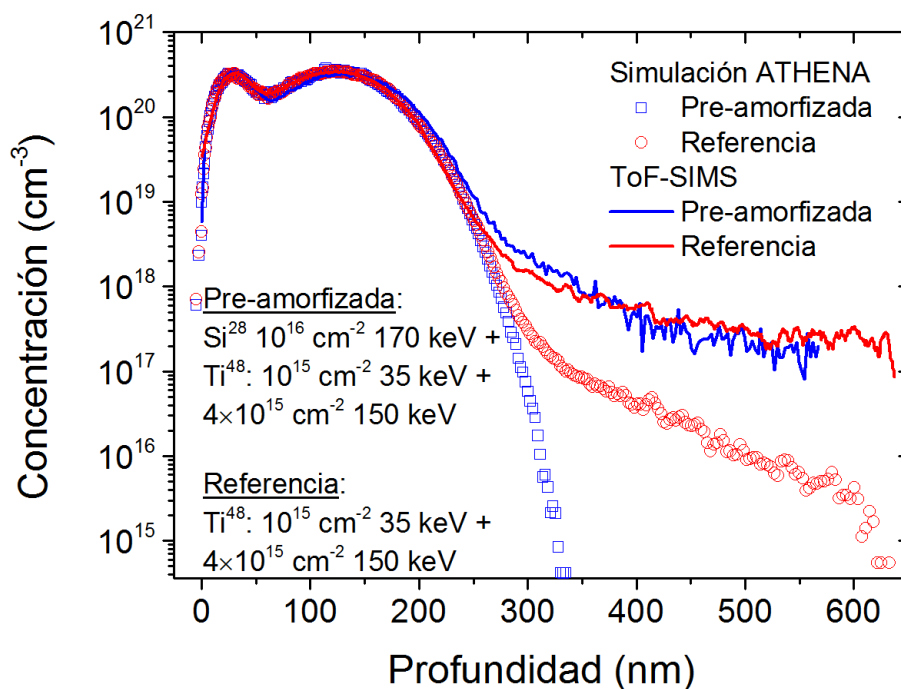


Figura 6.1 Perfil de concentración en profundidad obtenido tanto con la simulación mediante ATHENA como los resultados experimentales. Se presentan los resultados tanto para la muestra preamorfizada como para la muestra de referencia sin preamorfizar.

centremos nuestra atención en los resultados de la simulación (símbolos cuadrados y círculos). Observamos como ambos perfiles son prácticamente idénticos en el rango de espesores desde 0 a 250 nm. A partir de esta profundidad es posible apreciar claramente el efecto de *channeling* producido en la muestra de referencia, presentando una cola de implantación con concentraciones de titanio superiores a 10^{16} cm^{-3} hasta profundidades de 600 nm. Sin embargo, el perfil simulado con preamorfización presenta una caída abrupta de la concentración de titanio para profundidades mayores de 250 nm, lo cual es un resultado deseable en cuanto a nuestro objetivo de reducir las colas de implantación.

Con respecto a los resultados experimentales obtenidos mediante la técnica ToF-SIMS, observamos que tanto para la muestra preamorfizada como para la muestra de referencia se obtienen aproximadamente los mismo perfiles en profundidad. Observamos que no ha sido posible analizar los resultados experimentales en la región de las colas, debido a que se ha llegado al límite de sensibilidad del equipo de ToF-SIMS utilizado.

6.4 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL: TOF-SIMS Y TEM

A continuación se analizarán las propiedades estructurales de la muestra de referencia sin preamorfizar y de la muestra sometida al proceso de preamorfización. Se estudiarán los perfiles de concentración en profundidad así como la calidad cristalina de ambas muestras, destacando las diferencias principales y sus características.

La Figura 6.2 presenta los perfiles de concentración en profundidad obtenidos mediante ToF-SIMS de la muestra de referencia sin preamorfizar y de la muestra sometida al proceso de preamorfización. Se presentan los perfiles directamente tras la implantación iónica así como los obtenidos tras el proceso de PLM. Ambas muestras fueron sometidas al mismo PLM de 1.8 Jcm^{-2} .

Comparando los perfiles antes y después del proceso de PLM se destaca que ambas muestras experimentan el efecto quitanieves descrito en el apartado 3.2.⁵¹ Este efecto se produce debido a la diferencia de solubilidad de la impureza entre la fase líquida y la fase sólida. Por ello, la impureza permanece preferentemente en la fase líquida y avanza hacia la superficie empujada por el frente de solidificación. Este proceso produce unos perfiles característicos con un incremento de la concentración de la impureza implantada a medida que nos acercamos hacia la superficie del material. El efecto quitanieves resulta ser más intenso en la muestra que ha sufrido el proceso de preamorfización. La razón para esta diferencia radica en el diferente grado de amorfización que han sufrido ambas muestras, así como en su espesor amorfizado. La muestra preamorfizada presenta una amorfización total mientras que la muestra de referencia presenta un grado de amorfización menor. Por otro lado, el espesor amorfizado en la muestra preamorfizada es mucho mayor que el alcanzado en la muestra de referencia. Esta diferencia en el grado de amorfización y espesores se ha comprobado mediante la simulación del proceso de implantación iónica con el software ATHENA, monitorizando la concentración de vacantes producidas por las colisiones iónicas de cada proceso.

Todo ello producirá que el mismo proceso PLM actúe de manera diferente en ambas muestras. El proceso PLM es muy dependiente del grado de amorfización del material sobre el que incide el pulso láser. A mayor grado de amorfización, mayor será la penetración del pulso láser y mayor será el tiempo que el material permanezca en la fase líquida.⁷¹ Esto dará lugar a una distribución de las impurezas en la fase líquida

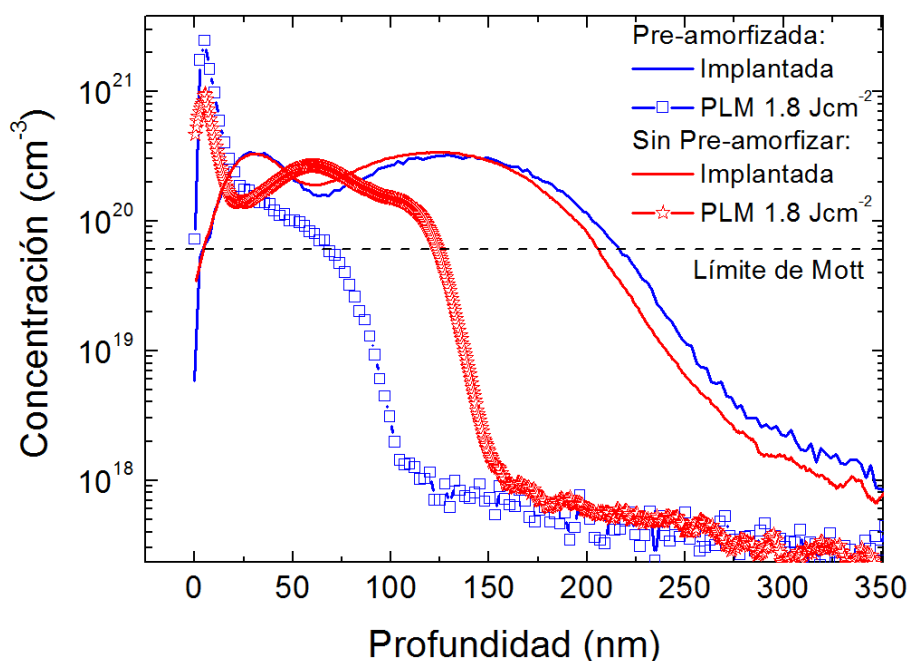


Figura 6.2 Perfiles de concentración en profundidad obtenidos mediante la técnica ToF-SIMS para la muestra de referencia sin preamorfizar y para la muestra preamorfizada. Se presentan los espectros de ambas muestra antes y después del proceso PLM a 1.8 Jcm^{-2} .

diferente en ambas muestras. Una vez comience el proceso de cristalización, el frente de solidificación avanzará hacia la superficie a velocidades de varios metros por segundo. Dada la diferente distribución de impurezas en la fase líquida en ambas muestras, el efecto quitanieves resultará diferente, siendo en este caso más intenso para la muestra preamorfizada.

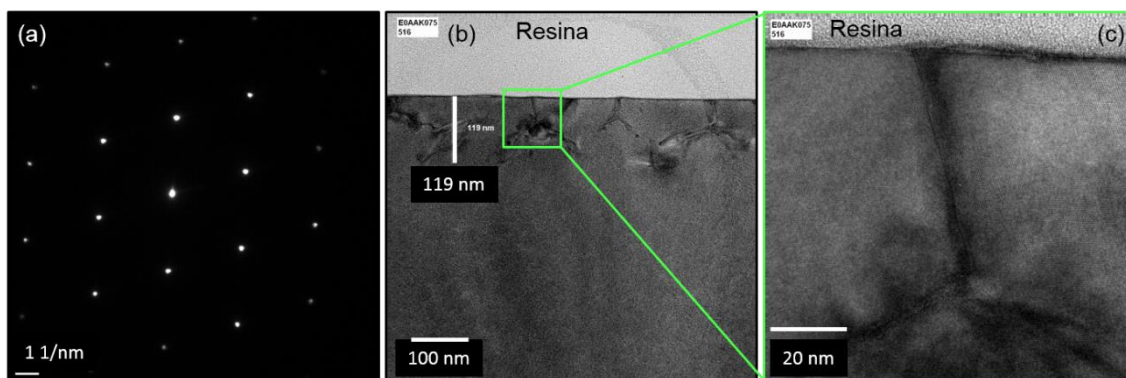


Figura 6.3 Caracterización estructural mediante TEM de la muestra de Si supersaturada con Ti sin proceso de preamorfización (referencia): (a) Patrón de difracción de electrones. (b) Imagen TEM que permite identificar parte de la lámina supersaturada y el sustrato subyacente. (c) Detalle de uno de los defectos extensos presentes en la lámina supersaturada.

En cualquier caso, ambas muestras presentan, tras el proceso de PLM, concentraciones superiores al límite de Mott para espesores de hasta 125 nm para la muestra de referencia y de hasta 70 nm para la muestra preamorfizada. Por tanto, se cumple una de las condiciones principales para poder analizar estas muestras en el contexto de los materiales de banda intermedia basados en impurezas profundas.

La Figura 6.4 y la Figura 6.3 presentan las imágenes TEM y patrones de difracción de electrones para la muestra de referencia y la muestra preamorfizada respectivamente. En primer lugar, en las figuras (a) se observa que los patrones de difracción de electrones no presentan diferencias frente al patrón de difracción de electrones de un sustrato de Si de referencias (Figura 3.4), lo cual indica que para ambas muestras se han obtenido láminas de muy buena calidad cristalina y aparentemente, a partir del patrón de difracción de electrones, sin presencia de policristalinidad.

A continuación las imágenes de bajos aumentos marcadas como (b), presentan una diferencia de contrastes en ciertas regiones aisladas de las muestras. Esta diferencia de contraste indica la presencia de defectos extensos que en este caso han sido clasificados como dislocaciones. El espesor de las láminas en el que se pueden encontrar estos defectos se corresponde con unos 119 nm en el caso de la muestra de referencia (sin preamorfizar) y de unos 65 nm para el caso de la muestra preamorfizada. Estos espesores coinciden con los que presentan concentraciones superiores al límite de Mott analizados en la Figura 6.2. Concretamente, con estos espesores se superan concentraciones de 10^{20} cm^{-3} , indicando el límite de concentración a partir del cual la

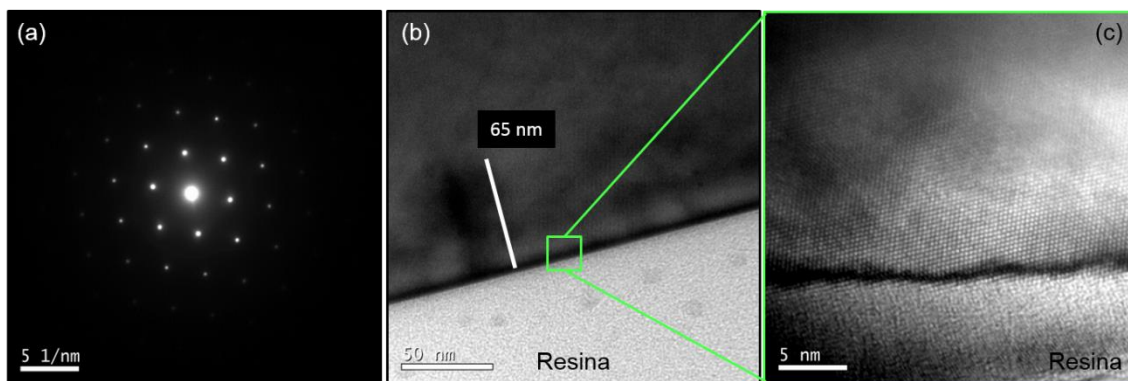


Figura 6.4 Caracterización estructural mediante TEM de la muestra de Si supersaturada con Ti con el proceso de preamorfización: (a) Patrón de difracción de electrones. (b) Imagen TEM que permite identificar parte de la lámina supersaturada y el sustrato subyacente. (c) Detalle de la superficie de la lámina supersaturada.

Tabla 6.1 Tabla resumen en la que se comparan los espesores de la Figura 6.3 y la Figura 6.4 de las láminas supersaturadas en las que se distingue contraste de imagen TEM debido al desorden estructural con los espesores estimados por ToF-SIMS de concentración de titanio que superan el límite de Mott en la Figura 6.2, para la muestra de referencia (sin preamorfizar) y para la muestra preamorfizada.

Procesos de implantación iónica		
	Sin preamorfizar (ref.)	Preamorfizada
Espesor TEM (nm)	119	65
Espesor ToF-SIMS (nm)	125	70

estructura cristalina del silicio supersaturado con titanio comienza a generar defectos extensos con el fin de acomodar la alta concentración de titanio introducido.

Por último, las imágenes de alta resolución marcadas como (c) presentan detalles de los primeros nanómetros de espesor de las láminas. En la Figura 6.3 (c) se presenta el detalle de las dislocaciones y cómo se extienden hasta la superficie del material, mientras que en la muestra preamorfizada, Figura 6.4 (c), no fue posible encontrar las posibles dislocaciones. En cualquier caso, ambas figuras (c) muestran el gran grado de cristalinidad alcanzado, llegándose a distinguir los diferentes planos atómicos.

6.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

En la Figura 6.5 se presentan los resultados de conductancia de hoja en función de la temperatura para la muestra preamorfizada, para la no preamorfizada y para el sustrato de silicio de referencia. En primer lugar, se aprecia como la muestra sin preamorfización exhibe el comportamiento ya observado y explicado en el capítulo 3. En el rango de temperaturas de 300 – 230 K se identifica la región de transporte en acoplo, con la conductancia de hoja total siendo la suma de la conductancia de hoja del sustrato de silicio y la conductancia del material de banda intermedia.

A continuación, en el rango de temperaturas por debajo de 230 K, observamos el efecto de desacoplo, con una brusca disminución de la conductancia de hoja de la

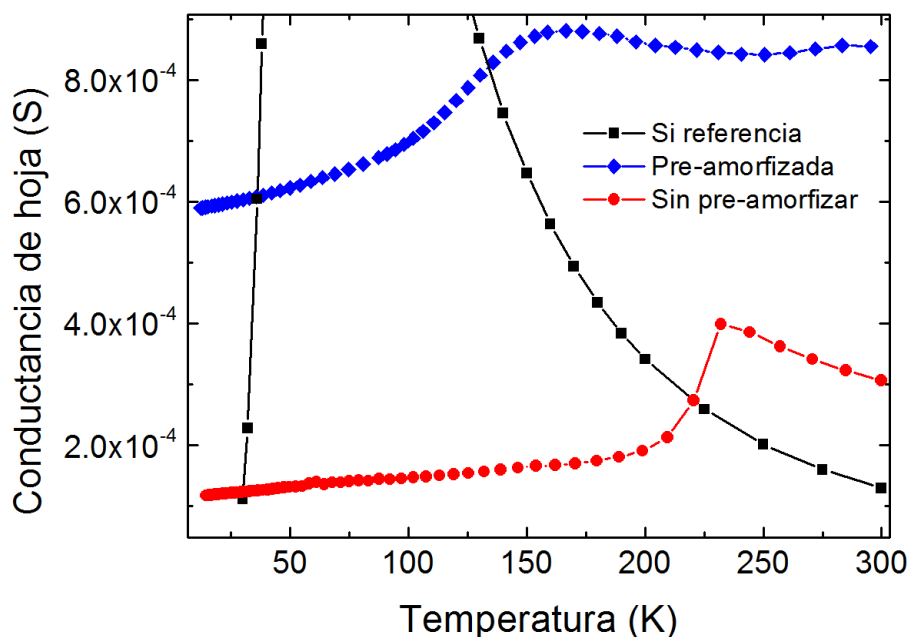


Figura 6.5 Conductancia de hoja en función de la temperatura para un sustrato de silicio de referencia y para las muestras de Si supersaturadas con Ti: la muestra sin preamorfizar de referencia y la muestra preamorfizada.

muestra para seguidamente presentar unos valores con una pequeña dependencia con la temperatura. Suponemos que en este rango de temperaturas la lámina del material de banda intermedia se ha desacoplado del sustrato de silicio. Los valores de conductancia de hoja para esta muestra sin preamorfizar se han podido ajustar muy satisfactoriamente al modelo de bicapa desarrollado en la Ref.⁷⁵ Los resultados del ajuste han sido de una energía del bloqueo de 0.38 eV, factor preexponencial de la función de desacoplo de 9×10^{-6} , concentración en la banda intermedia de $2.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y movilidad de huecos en la banda intermedia de $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. El valor de concentración de huecos en la BI ha resultado ser del mismo orden que el valor promedio de concentración de Ti observado en la Figura 6.2 para esta misma muestra. Esta característica fue ya observada en el análisis de otras láminas de Si supersaturadas con Ti confirmando la suposición de que en promedio, cada átomo de Ti participa a la BI con un portador.⁷⁵

Por otro lado, observamos cómo el proceso de preamorfización produce cambios muy destacados en las propiedades de transporte. La muestra preamorfizada presenta valores de conductancia de hoja mayores que los de la muestra sin preamorfizar para todo el rango de temperaturas medido. Además, su comportamiento con la temperatura parece exhibir un proceso de desacoplo eléctrico similar al comentado anteriormente. Sin embargo, utilizando el modelo eléctrico de bicapa no ha sido posible obtener un

ajuste satisfactorio a los datos experimentales. Este resultado refleja que debe existir algún proceso de transporte aún desconocido o que la naturaleza del bloqueo eléctrico ha variado. Esta propiedad se está estudiando en la actualidad.

Una característica común a ambas muestras es la débil dependencia con la temperatura de la conductancia de hoja a bajas temperaturas. Es más, cuando el sustrato de silicio experimenta una brusca caída de su conductancia de hoja debida al proceso de desionización de su dopante, las muestras supersaturadas con titanio no experimentan ningún cambio en su dependencia térmica, confirmando la suposición de que a muy bajas temperaturas el material de banda intermedia se ha desacoplado completamente del sustrato de silicio.

Para estas muy bajas temperaturas podemos calcular la conductividad del material de banda intermedia, si suponemos el espesor dado por la Figura 6.2 en el que se obtuvieron concentraciones de titanio superiores al límite de Mott, es decir, 70 nm para la muestra preamorfizada y 125 nm para la muestra de referencia sin preamorfizar. Teniendo en cuenta que la conductancia de hoja se define como $G = \sigma t$, siendo σ la conductividad del material y t el espesor, obtendremos valores de conductividad de 84.3 Scm^{-1} para la muestra preamorfizada y de 9.8 Scm^{-1} para la muestra sin preamorfizar. Por tanto, la mayor conductancia de hoja en la muestra preamorfizada observada en la Figura 6.5 no parece ser un efecto dado por el espesor, sino que es una propiedad intrínseca de cada lámina. Esta mayor conductividad del material de banda intermedia obtenido en la lámina preamorfizada puede venir dada por una mayor movilidad de sus portadores, por una mayor concentración de los mismos o por ambos fenómenos. Para ello estudiaremos a continuación los resultados de movilidad y concentración de portadores extraídos de las medidas de efecto Hall.

La Figura 6.6 presenta los resultados de movilidad Hall para la muestra preamorfizada, para la muestra sin preamorfizar y para un sustrato de silicio de referencia. El signo de la tensión Hall ha sido negativo, indicando una conducción dada por electrones como portadores mayoritarios para las tres muestras en todo el rango de temperaturas, excepto para el caso de la muestra preamorfizada a bajas temperaturas que se comentará más adelante. En esta figura observamos como el comportamiento de la movilidad en la muestra sin preamorfizar es el asociado a la bicapa de material de banda intermedia – sustrato de silicio. Esta muestra presenta para temperaturas mayores de 250 K una movilidad efectiva que resulta del paralelo de las movilidades dadas por

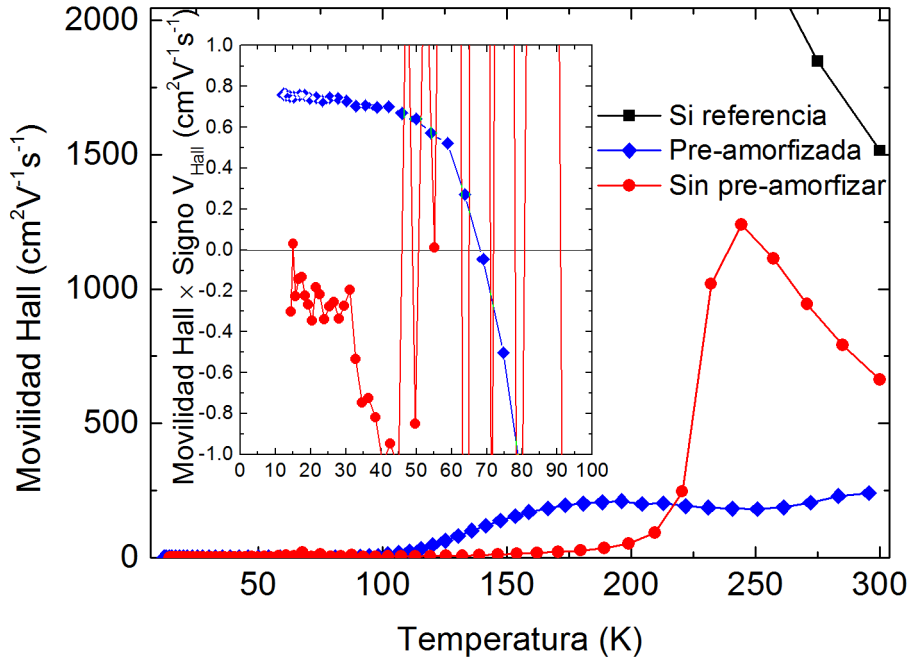


Figura 6.6 Movilidad Hall en función de la temperatura para un sustrato de silicio de referencia y para las muestras de Si supersaturadas con Ti: la muestra sin preamorfizar de referencia y la muestra preamorfizada.

cada capa, mientras que para temperaturas menores de 250 K presenta una brusca disminución de los valores de movilidad para seguidamente presentar valores de movilidad muy bajos y con dependencia térmica baja.

Por otro lado, al igual que ocurrió con los resultados de conductancia de hoja (Figura 6.5), los resultados de movilidad Hall para la muestra preamorfizada han resultado ser complicados de analizar, y no se ha podido utilizar el modelo eléctrico para ajustar los resultados obtenidos. En todo caso, para temperaturas menores de 100 K la movilidad de esta muestra presenta valores muy bajos y además poco dependientes de la temperatura.

La gráfica enmarcada en la Figura 6.6 presenta los datos de movilidad Hall multiplicados por el signo de la tensión Hall para las muestras de Si supersaturado con Ti, presentando valores positivos para una movilidad dada por huecos y valores negativos para una movilidad dada por electrones como portadores mayoritarios. Aceptando que para estas bajas temperaturas el material de banda intermedia se ha desacoplado completamente del sustrato de silicio, la movilidad observada se corresponderá con la movilidad de los portadores en la propia banda intermedia. Observamos dos características importantes:

1.- La muestra preamorfizada presenta un claro cambio de signo en los valores de la tensión Hall, indicando que los portadores mayoritarios en la banda intermedia son huecos, mientras que la muestra sin preamorfizar presenta un ruido eléctrico muy alto que ha impedido obtener valores fiables para temperaturas por debajo de 50 K. Aún así, para temperaturas inferiores, el signo de la tensión Hall ha sido siempre negativo, indicando que los portadores mayoritarios en la banda intermedia son electrones en este caso.

2.- El valor absoluto de movilidad de los portadores resulta ser superior para el caso de la muestra preamorfizada, con valores de $0.75 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ mientras que la muestra sin preamorfizar presenta valores de aproximadamente $0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

El hecho de que en una muestra los portadores de la banda intermedia sean huecos mientras que en la otra sean electrones puede ser explicado al igual que ocurrió en el análisis del apartado 4.7 de la muestra implantada con vanadio con la dosis de 10^{15} cm^{-2} en contraste con la muestra implantada con la mayor dosis de 10^{16} cm^{-2} . Tal y como se comentó en aquel punto, por definición, la banda intermedia resulta ser una banda estrecha en energías en el seno del gap del silicio. El tipo de portadores de la banda depende de la curvatura de la misma, tal y como viene definido por su masa efectiva. Al estar tratando con una banda tan estrecha, la formación y curvatura de la misma puede ser una característica que no quede del todo bien definida. Es más, las propiedades de esta banda serán muy sensibles a la densidad y distribución espacial de los átomos de titanio introducidos, parámetros que en última instancia dependerán del proceso de fabricación. Este argumento puede justificar que en unos casos se obtengan como portadores mayoritarios huecos y en otros casos electrones en la banda intermedia.

En relación al diferente valor de la movilidad obtenido, puede estar relacionado por un lado con el diferente grado de cristalinidad observado en la Figura 6.3 y Figura 6.4 así como por la posible diferencia de masas efectivas entre las BI de cada material.

La Figura 6.7 presenta los resultados de concentración de hoja obtenidos para la muestra preamorfizada, la muestra de referencia sin preamorfizar y el sustrato virgen utilizado con fines comparativos. Observamos como la muestra sin preamorfizar presenta el comportamiento de variación de la concentración de hoja con la temperatura asociado a la bicapa de material de banda intermedia, mientras que la muestra

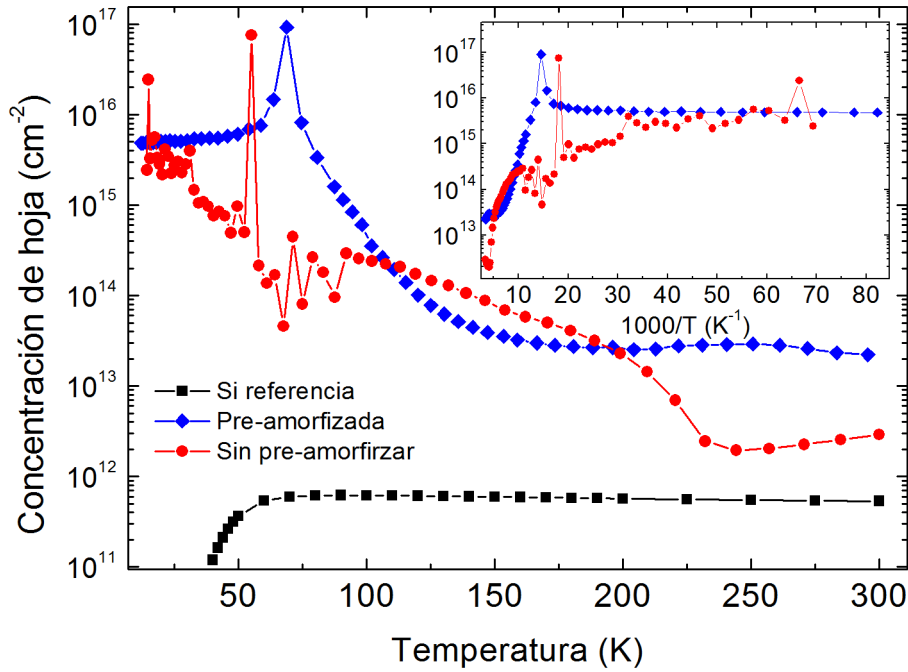


Figura 6.7 Valores de concentración de hoja en función de la temperatura para un sustrato de silicio de referencia y para las muestras de Si supersaturadas con Ti: la muestra sin preamorfizar de referencia y la muestra preamorfizada. La gráfica enmarcada presenta los mismos datos para las láminas de Si supersaturado con Ti pero en función de $1000/T$.

preamorfizada presenta un comportamiento diferente y que se encuentra aún bajo estudio.

En concreto, en la muestra preamorfizada observamos un pico en los valores de concentración de hoja para la temperatura aproximada de 70 K. Este pico es un efecto matemático debido a que los valores de concentración de hoja son inversamente proporcionales a la tensión Hall. Alrededor de esta temperatura se está produciendo el cambio de signo de los portadores mayoritarios observado en la Figura 6.6, y por tanto los valores de la tensión Hall pasan por el valor cero, produciendo este efecto en la concentración de hoja.

Centrando nuestra atención a bajas temperaturas, cuando el material de banda intermedia se ha aislado completamente del sustrato de silicio, observamos que ambas muestras presentan valores muy próximos de concentración de hoja. En concreto, la gráfica enmarcada presenta los mismos datos frente al inverso de la temperatura, lo que nos permite extraer más fácilmente el valor de concentración de hoja a bajas temperaturas. Este valor se corresponde con $4.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ para la muestra preamorfizada y $2.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ para la muestra de referencia sin preamorfizar. Estos

6.6 FOTOCONDUCTIVIDAD SUB-BANDGAP A TEMPERATURA AMBIENTE

valores son muy próximos a la dosis total de implantación, lo que confirma el resultado obtenido del ajuste al modelo eléctrico al menos para la muestra sin preamorfizar, y que apoya la suposición de que en promedio, cada átomo de Ti participa a la BI con un portador.

Con el fin de poder comparar de manera cuantitativa las concentraciones volumétricas de ambos materiales de banda intermedia se usarán los espesores de la lámina supersaturada que superen en concentración de titanio al límite de Mott, tal y como ya se realizó anteriormente para calcular las conductividades de ambas láminas. Realizando este proceso se obtienen concentraciones muy próximas de $6.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra preamorfizada y de $1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra de referencia sin preamorfizar.

Por tanto, la diferencia de conductividades observada en ambos materiales de banda intermedia se debe a un aumento de tanto la movilidad de portadores como de la concentración de los mismos en la muestra preamorfizada frente a la muestra sin preamorfizar.

6.6 FOTOCONDUCTIVIDAD *SUB-BANDGAP* A TEMPERATURA AMBIENTE

Una vez analizadas las propiedades de transporte eléctrico pasaremos a estudiar la respuesta fotoconductor a temperatura ambiente.

En la Figura 6.8 se presenta el incremento de conductancia de hoja normalizado al flujo de fotones incidente para la muestra de silicio de referencia, la muestra preamorfizada y la muestra sin preamorfizar medidas a temperatura ambiente.

Nuevamente, al igual que observamos en el capítulo anterior, todas las muestras presentan el brusco incremento de $\Delta G/\phi_0$ para energías de los fotones superiores a 1 eV, correspondiente al proceso de generación intrínseco del silicio BV – BC.

Para energías *sub-bandgap*, se aprecia que tanto la muestra sin preamorfizar como la muestra de silicio de referencia presentan una cierta fotoconductancia que se extiende hasta aproximadamente 0.65 eV. Para energías menores de los fotones, el nivel de señal equipara el nivel de ruido en estas muestras.

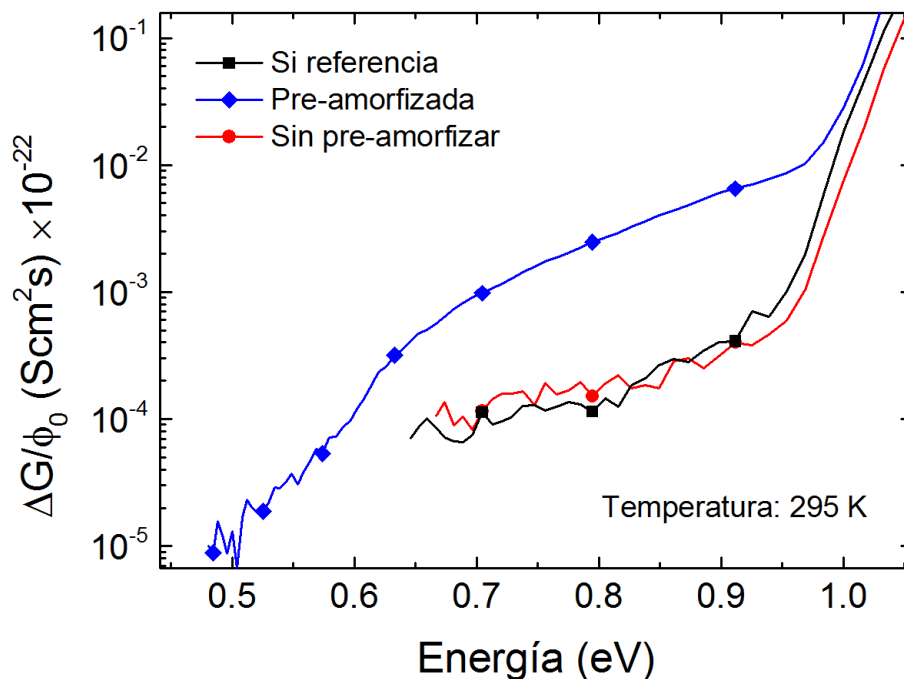


Figura 6.8 Fotoconductancia espectral normalizada al flujo de fotones incidentes medida a temperatura ambiente para la muestra de Si de referencia y las láminas de Si supersaturadas con Ti: la lámina preamorfinizada y la lámina sin preamorfinizar de referencia.

Por el contrario, la muestra preamorfinizada presenta valores de $\Delta G/\phi_0$ superiores a los de las otras dos muestras. En concreto, para energías de 0.8 eV correspondientes a una importante banda de comunicaciones ópticas centradas en 1550 nm,¹⁴⁹ se alcanzan valores de fotoconductancia superiores en más de un orden de magnitud. Además, esta fotorrespuesta se extiende hasta energías de 0.50 eV, a partir de la cual aparece el nivel de ruido en esta muestra.

Estos resultados apoyarían la hipótesis de que uno de los mecanismos que reducen la fotoconductancia a temperatura ambiente es el proceso de recombinación de los portadores fotogenerados cuando estos atraviesan la región de las colas de implantación. En efecto, la muestra sin preamorfinizar, en la que estaría presente la región de las colas de implantación, presenta una zona de alta recombinación en la interfaz material de BI / sustrato de silicio. Esta zona la han de superar los portadores fotogenerados en el material de BI para pasar al sustrato de silicio, lo cual produce una alta recombinación de los mismos y en última instancia una reducción considerable de la fotoconductancia. En contraste, la muestra preamorfinizada, en la que habríamos reducido de manera considerable la región de las colas de implantación, presenta un notable incremento de la fotoconductancia *sub-bandgap*.

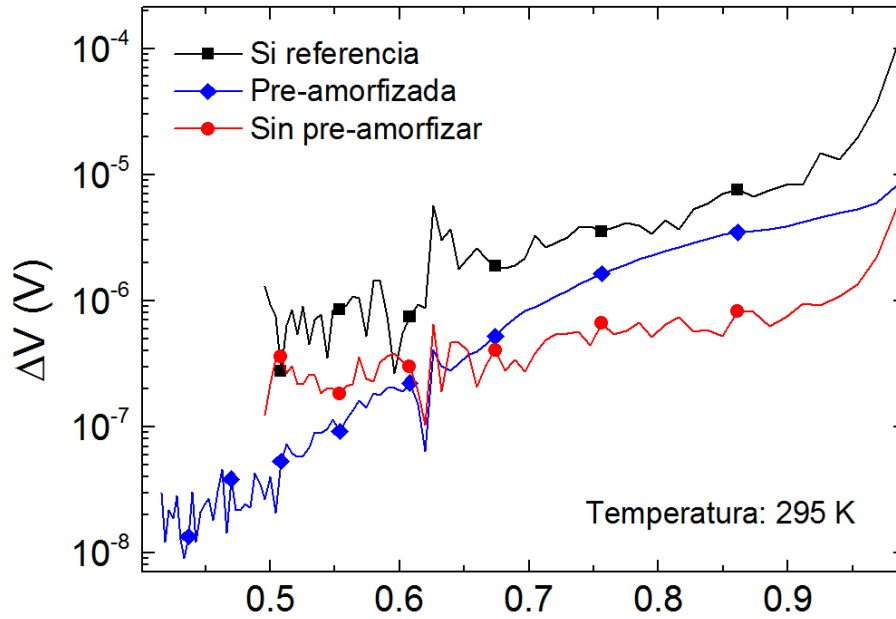


Figura 6.9 Valores de tensión puros obtenidos directamente de la medida del amplificador *Lock-in*, para el sustrato de silicio virgen, la muestra preamorfizada y la muestra sin preamorfizar de referencia.

Por otro lado, cabe destacar la diferencia en el nivel de ruido eléctrico de ambas muestras. Para ello, la Figura 6.9 presenta los valores de incremento de tensión puros extraídos directamente de la medida del *Lock-in*, para el sustrato de silicio virgen, la muestra preamorfizada y la muestra sin preamorfizar. Observamos como las tres muestras presentan niveles de ruido eléctrico diferentes. El sustrato de silicio virgen presenta el nivel de ruido más elevado, en el orden de los μV , a continuación, la muestra sin preamorfizar presenta un nivel de ruido próximo a las decenas de nV y por último, la muestra preamorfizada presenta el menor nivel de ruido, en el entorno de las decenas de nV.

El hecho de que la muestra de silicio virgen presente el mayor nivel de ruido eléctrico está intrínsecamente relacionado con la alta resistividad de los sustratos usados ($\geq 200 \Omega\text{cm}$) y a la dificultad de obtener buenos contactos óhmicos con esta característica. Por el contrario, las muestras con material de banda intermedia presentan niveles de ruido eléctrico más bajos, hecho que está directamente relacionado con la formación de la banda intermedia. Tal y como se ha mostrado en Ref.⁷⁷ una vez se supera el límite de concentración de impurezas para formar un material de banda intermedia, los contactos eléctricos sobre el material se vuelven óhmicos, reduciéndose por tanto el ruido eléctrico asociado a los contactos.

La causa del diferente nivel de ruido eléctrico que experimentan las muestras con titanio podría estar relacionado con la presencia de las colas de implantación. Una de las diversas fuentes de ruido eléctrico en un material fotoconductor es el llamado ruido de generación-recombinación.^{134, 150, 151} Cuando la tasa de recombinación se reduce de manera considerable, como parece ser el caso de la muestra preamorfizada al eliminar las colas de implantación, se produce como consecuencia una reducción del nivel de ruido eléctrico. En este sentido, la muestra sin preamorfizar, que sufre de una tasa de recombinación alta en la región de las colas, presentará un nivel de ruido mucho mayor, tal y como se puede observar en la Figura 6.9.

6.7 CONCLUSIONES

En este capítulo se han analizado las posibles estrategias para extender la fotorrespuesta de los materiales de banda intermedia basados en silicio hasta temperatura ambiente.

En concreto, se ha planteado la hipótesis de que una de las posibles causas por las que no se alcanza esta respuesta a temperatura ambiente sea debida al efecto contraproducente de la región de las colas de implantación, en la interfaz entre el material de banda intermedia y el sustrato de silicio.

En esta dirección se ha diseñado un proceso de fabricación consistente en preamorfizar el sustrato de silicio virgen previamente a realizar la implantación del titanio.

Los resultados de transporte eléctrico en oscuridad indican que el material de BI en la muestra preamorfizada presenta valores superiores tanto de movilidad como de concentración de portadores frente al del material de BI de una muestra de referencia sin preamorfizar. Estas diferencias podrían estar relacionadas con la mayor calidad cristalina observada en las muestras preamorfizadas.

Por último y como resultado más destacable, mediante este nuevo proceso de fabricación se ha logrado extender la respuesta *sub-bandgap* de los materiales de banda intermedia basados en silicio hasta temperatura ambiente, obteniéndose una fotorrespuesta que supera a la de un sustrato de silicio de referencia en más de un orden

de magnitud y que se extiende hasta rangos del infrarrojo medio. Este último resultado es de gran importancia pues confirma la tesis principal de esta investigación.

7 EFECTO DEL VANADIO EN LÁMINAS DELGADAS DE $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$

7.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentará un estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de láminas de ZnO dopadas con V. Los resultados presentados en este capítulo han sido el fruto de una estancia de investigación en la División de Materiales Avanzados de los Laboratorios Nacionales Lawrence, en Berkeley, California (*Lawrence Berkeley National Laboratory* o LBNL).

Este estudio se enmarca dentro de los óxidos transparentes conductivos (*transparent conductive oxides* o TCO), estructura que el dispositivo final fotodetector podría llegar a implementar como contacto frontal.¹⁷ El ZnO dopado con aluminio es un ejemplo de TCO.¹⁸ El estudio que se presenta en este capítulo permitirá estudiar las propiedades optoelectrónicas del ZnO dopado con V al tiempo que extenderá el conocimiento de este material en el marco de los materiales de BI basados en aleaciones altamente desajustadas.

El ZnO es un material semiconductor del grupo II – VI de gap ancho (~ 3.3 eV a temperatura ambiente), que ha sido objeto de estudio desde hace ya varias décadas. Por ejemplo, estudios de su estructura cristalina datan del año 1950,¹⁵² o estudios exhaustivos de sus propiedades ópticas del año 1954.¹⁵³ Sin embargo, en la última década, la investigación en ZnO ha despertado el interés de la comunidad científica, en parte debido a la alta energía de enlace de su excitón (60 meV) que podría dar lugar a aplicaciones optoelectrónicas de alta eficiencia en el rango del ultravioleta cercano a temperatura ambiente.

Es un material ampliamente utilizado como aditivo en diversos productos como pigmentos o inhibidores del crecimiento de hongos en pinturas. También se utiliza como relleno de goma o como activador y acelerador del proceso de vulcanización del caucho. Asimismo es ampliamente utilizado como pigmento protector de la radiación ultravioleta.¹⁵⁴

La Figura 7.1 presenta la evolución de las publicaciones indexadas en el *Journal Citations Reports* o JCR que contienen en su título la palabra ZnO o las palabras *zinc oxide*. Como vemos, ilustra perfectamente el reciente interés que ha despertado en la comunidad científica el estudio de este material, presentando un importante incremento

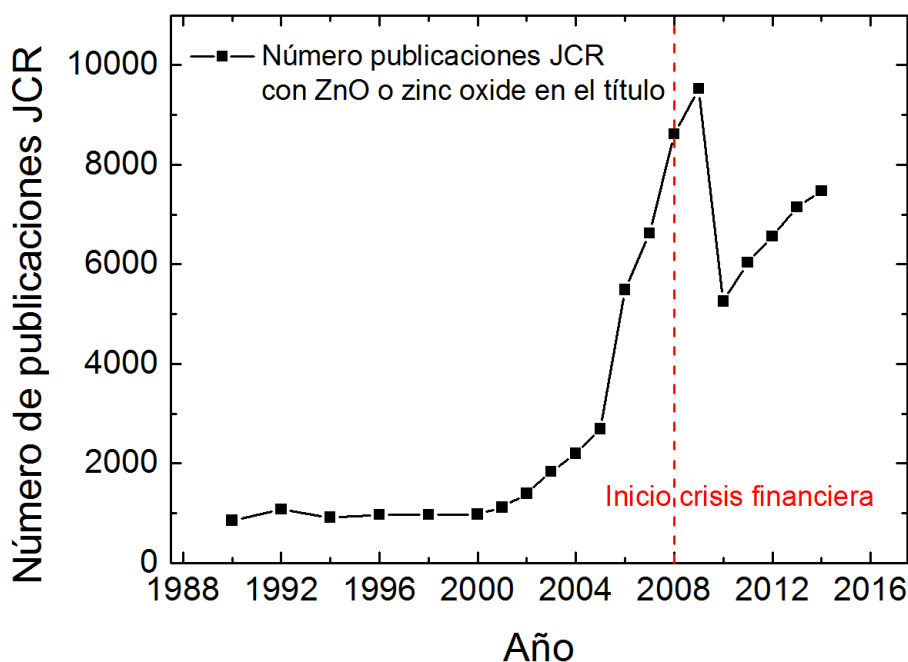


Figura 7.1 Evolución temporal de las publicaciones indexadas en revistas JCR que contienen en el título la palabra ZnO o *Zinc oxide*. Se estima el inicio de la crisis financiera mundial en el año 2008.

de la producción científica en los primeros años del nuevo milenio. También cabe destacar la brusca caída de producción científica experimentada entre los años 2009 y 2010. Esta característica podría estar relacionada con el contraproducente efecto que tuvo la crisis financiera mundial iniciada alrededor del año 2008.

El ZnO presenta de manera nativa una conducción tipo n. Su origen aún está bajo debate. Los estudios más apoyados apuntan hacia los defectos como su principal causa: las vacantes de oxígeno o zinc en posiciones intersticiales parecen ser la causa principal,¹⁵⁵ aunque otros autores discuten que su origen se apoya en la presencia de impurezas de hidrógeno introducidas involuntariamente y de manera no controlable durante el proceso de fabricación.¹⁵⁶

La dificultad para obtener de manera reproducible láminas de ZnO tipo p es la razón fundamental por la que los dispositivos optoelectrónicos basados en este material no se hayan desarrollado más allá del ámbito de la investigación básica. Este es uno de los objetivos principales de muchos laboratorios en todo el mundo, pues su consecución daría lugar a dispositivos de gap ancho económicamente mucho más competitivos que los actuales, basados en GaN. La razón principal radica en la dificultad para obtener cristales de GaN de área grande y buena calidad cristalina. De hecho, como sustrato

7.2 MOTIVACIÓN DEL ESTUDIO DE LÁMINAS DELGADAS DE ZnO DOPADAS CON V

para crecer los dispositivos basados en GaN suele utilizarse el ZnO por su similitud de parámetro de red. El interés por desarrollar la tecnología optoelectrónica basada en ZnO no es únicamente de carácter económico. Su mayor energía de excitón (~ 60 meV frente a los ~ 28 meV del GaN) le asegura una mayor eficiencia de emisión de luz a temperatura ambiente en dispositivos basados en la recombinación excitónica. Por otro lado, varios estudios han mostrado que el ZnO es muy resistente a radiación de alta energía, convirtiéndolo en un material adecuado para aplicaciones espaciales o en aceleradores de alta energía.^{157, 158}

Mientras gran parte de los esfuerzos científicos se centran en la obtención de láminas tipo p de ZnO, las ventajas de este material están siendo exploradas en diversas áreas. Se han obtenido progresos en la línea de extender la respuesta optoelectrónica del ZnO desde el ultravioleta cercano, pasando por el azul hasta el verde. Por ejemplo, se ha obtenido una emisión en el verde mediante nanopartículas de ZnO dopadas con oro,¹⁵⁹ o aplicaciones en el azul mediante láminas delgadas de ZnMgO basándose en ingeniería de bandas del ZnO.¹⁶⁰

Este será el marco de motivación del presente capítulo. Se estudiará el dopado de ZnO con vanadio y sus consecuencias en la estructura de bandas del material a través del análisis tanto de las propiedades eléctricas como de las propiedades ópticas, buscando nuevas características que puedan resultar interesantes para futuros dispositivos optoelectrónicos basados en ZnO. La Ref.¹⁶¹ presenta una excelente revisión de las propiedades, métodos de crecimiento y aplicaciones electrónicas del ZnO.

7.2 MOTIVACIÓN DEL ESTUDIO DE LÁMINAS DELGADAS DE ZNO DOPADAS CON V

Aumentar la conductividad tipo n en el ZnO es fácilmente realizable mediante el dopado con elementos del grupo III, tales con Al, Ga o In. De hecho, ZnO dopado con Al (AZO) y Ga (GZO) pueden llegar a alcanzar resistividades de $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$, convirtiéndolos en excelentes candidatos para reemplazar el óxido de indio dopado con estaño (ITO) como conductores transparentes en aplicaciones de fotodetectores o fotovoltaicas.¹⁶²

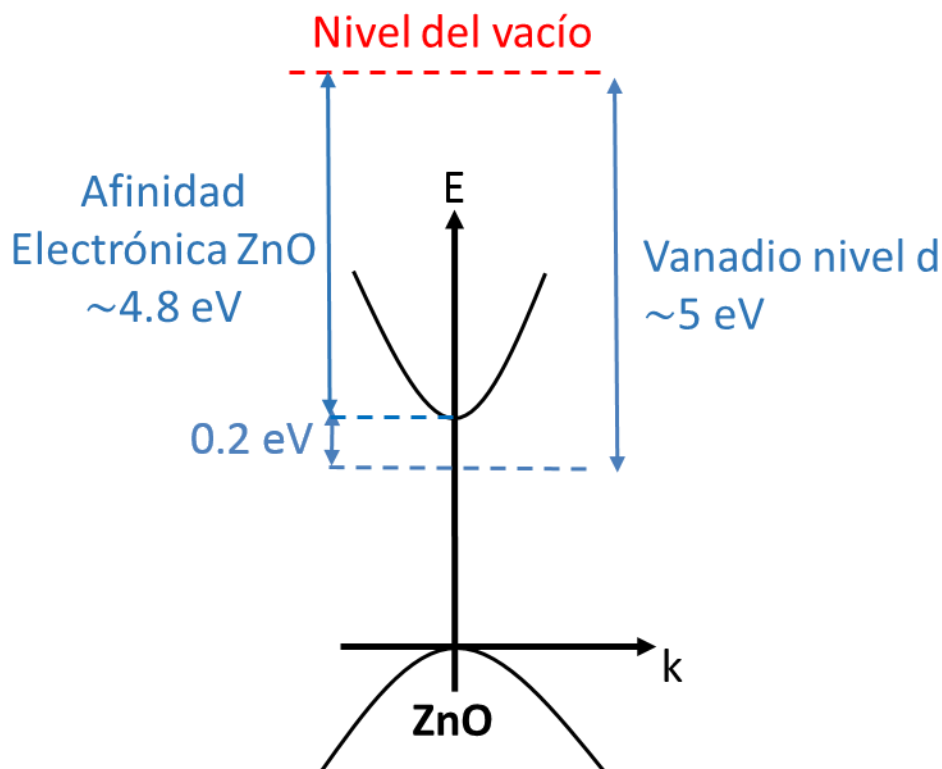


Figura 7.2 Esquema de la estructura de bandas del ZnO con su gap directo y las posiciones energéticas relativas al nivel de vacío del borde de la banda de conducción y del nivel d localizado del vanadio.

Los metales de transición del grupo 3-d, con configuraciones electrónicas $4s^23d^n$ (o $4s^13d^n$ para el Cr y el Cu), donde n es número de electrones en el orbital 3d, son isovalentes cuando sustituyen cationes en los semiconductores compuestos II – VI. Sin embargo, iones sustitucionales de metales de transición pueden actuar como dopantes a través de la transferencia de carga entre los orbitales d parcialmente llenos y las bandas del cristal. La Ref.¹⁶³ recopila las energías de los estados localizados causados por los niveles d para el caso de estados donores y para el caso de niveles aceptores. En este trabajo,¹⁶³ se ha mostrado que debido a su naturaleza localizada, los estados derivados de los orbitales d permanecen constantes en la escala absoluta de energías relativa al nivel de vacío. Este hecho permite predecir la posición energética de los estados localizados debidos a los orbitales d a partir del conocimiento de las diferentes posiciones energéticas de las bandas de los compuestos II – VI relativas al nivel de vacío.

Átomos de vanadio en posiciones sustitucionales de cationes en semiconductores II – VI crean un nivel donador a aproximadamente 5 eV bajo el nivel de

vacío.¹⁶⁴ Por lo tanto, V en posiciones de Zn formará un nivel donador ligeramente por debajo del fondo de la BC del ZnO cuya afinidad electrónica es de ~ 4.8 eV,¹⁶¹ tal y como se muestra en la Figura 7.2. La presencia de este nivel discreto en el gap así como su posible interacción con la estructura de bandas del ZnO puede dar lugar a cambios en las propiedades ópticas y eléctricas de este material.

No se han encontrado en la literatura científica estudios exhaustivos de las propiedades ópticas y eléctricas de ZnO dopado con vanadio, ya que todos los estudios previos se han centrado principalmente en las propiedades ferromagnéticas, con vistas a posibles aplicaciones en espintrónica.¹⁶⁵ Por tanto, se estudiarán las propiedades eléctricas y ópticas de láminas delgadas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con composiciones de vanadio en el rango $0 \leq x \leq 0.08$. Los resultados serán interpretados en el marco del modelo de *Band Anticrossing* (BAC), que será introducido posteriormente, considerando la interacción de los niveles localizados debidos a los orbitales d del vanadio con los estados extendidos de la BC del ZnO.

7.3 RESULTADOS

En esta sección se presentarán los resultados de caracterización composicional y de espesores, así como las propiedades eléctricas y ópticas de las láminas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con composiciones de vanadio en el rango $0 \leq x \leq 0.08$.

7.3.1 Caracterización composicional y de espesores

Mediante la técnica de RBS fue posible realizar una estimación de la composición de vanadio de las láminas obtenidas así como del espesor de las mismas.

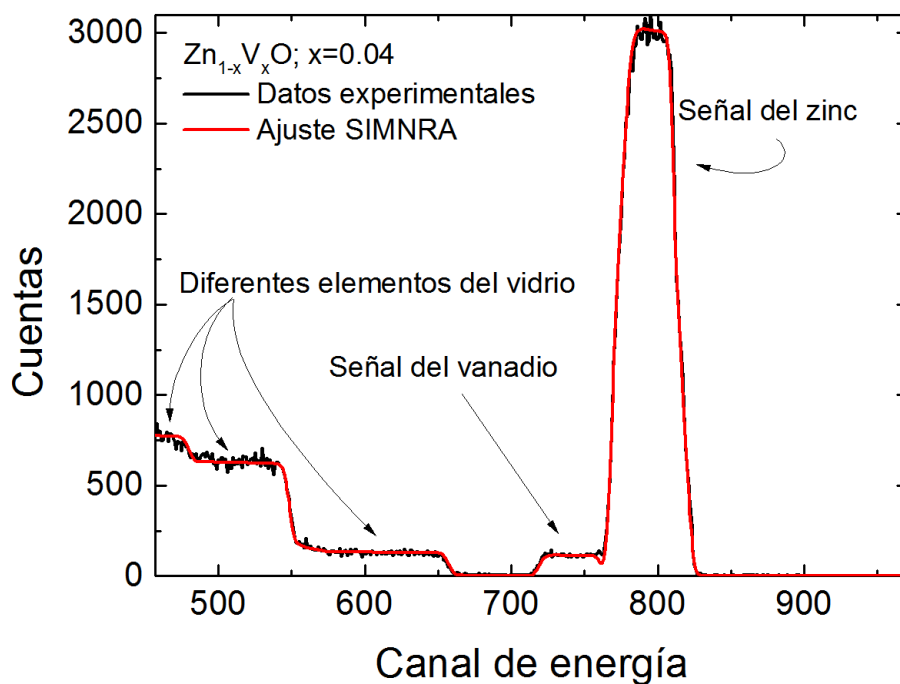


Figura 7.3 Señal RBS obtenida del análisis de la muestra $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con composición $x=0.04$ junto con el ajuste obtenido usando el programa de simulación SIMNRA. Se indica el origen elemental de las diferentes señales observadas.

La Figura 7.3 presenta un ejemplo de los resultados de RBS obtenidos para una lámina delgada de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con composición $x=0.04$. Junto con los resultados

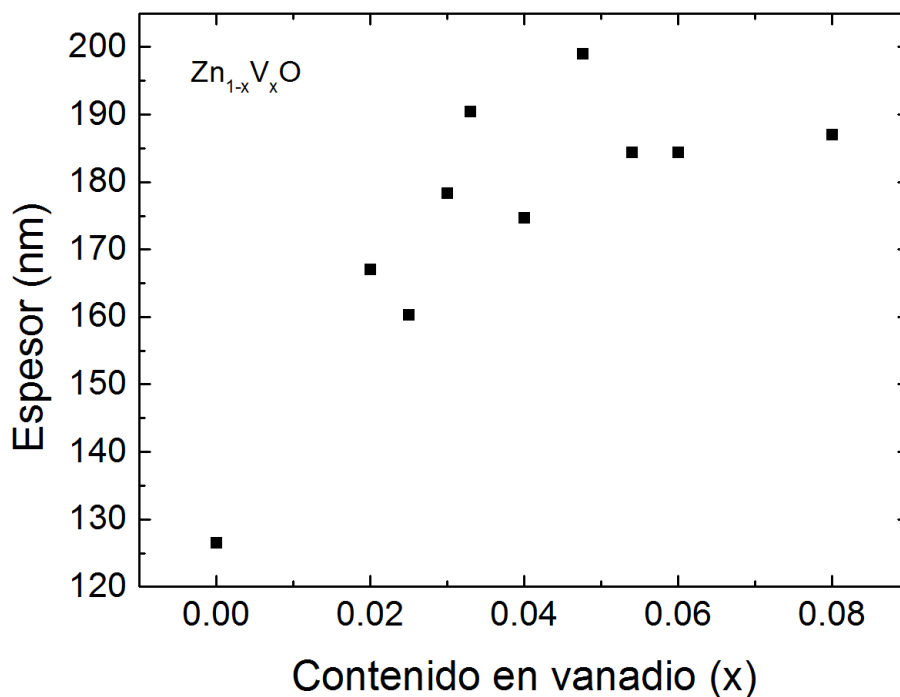


Figura 7.4 Espesor de las láminas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ fabricadas en función de su contenido en vanadio.

experimentales se muestra el ajuste obtenido mediante el programa de simulación SIMNRA para procesos de RBS. Mediante este programa es posible estimar tanto el espesor de las láminas depositadas como su composición relativa.

La Figura 7.4 presenta los resultados obtenidos tras los ajustes mediante el programa SIMNRA. Vemos que se han obtenido láminas delgadas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con contenido en vanadio en el rango $0 \leq x \leq 0.08$ y con espesores en el rango 160 – 200 nm. También se fabricó una lámina de ZnO puro de referencia, la cual presenta un espesor menor, de ~ 127 nm.

7.3.2 Caracterización eléctrica a temperatura ambiente

La Figura 7.5 presenta los resultados de movilidad y concentración de portadores obtenidos a temperatura ambiente en función del contenido de vanadio de las diferentes láminas delgadas. Se midieron varias láminas con la misma composición obteniéndose resultados muy similares (diferencias menores al 1 %). La muestra de ZnO puro resultó ser aislante probablemente debido a una composición estequiométrica. Recordemos de la introducción que una de las posibles causas del dopado intrínseco tipo n en el ZnO eran las vacantes de oxígeno. Tal y como se observa en la Figura 7.5 las láminas se comportan como conductoras para $x \geq 0.03$, alcanzándose los valores máximos de movilidad y concentración de portadores para $x = 0.04$. El signo de la tensión Hall resultó ser negativo para todas las muestras medidas, indicando un transporte dado por electrones. No fue posible medir las propiedades de transporte para las láminas con contenidos de vanadio superiores a $x = 0.06$. La disminución de la movilidad y la concentración de portadores para altos contenidos de vanadio pueden ser debidas a la degradación de la calidad cristalina de las láminas y al aumento en la cantidad de defectos compensadores. Este efecto de degradación cristalina para contenidos de vanadio superiores a $x = 0.043$ ya fue observado en la Ref.¹⁶⁶ mediante el uso de microscopía electrónica de barrido. También se observó una baja calidad cristalina mediante difracción de rayos X para láminas de ZnVO crecidas mediante la técnica de depósito por láser pulsado.¹⁶⁷

Por tanto, los datos presentados en la Figura 7.5 sugieren que, si aceptamos las hipótesis planteadas en la introducción, el V en posiciones del Zn actúa como un donador a través de los estados localizados de sus orbitales d. Basándonos en la Ref.¹⁶³ se espera

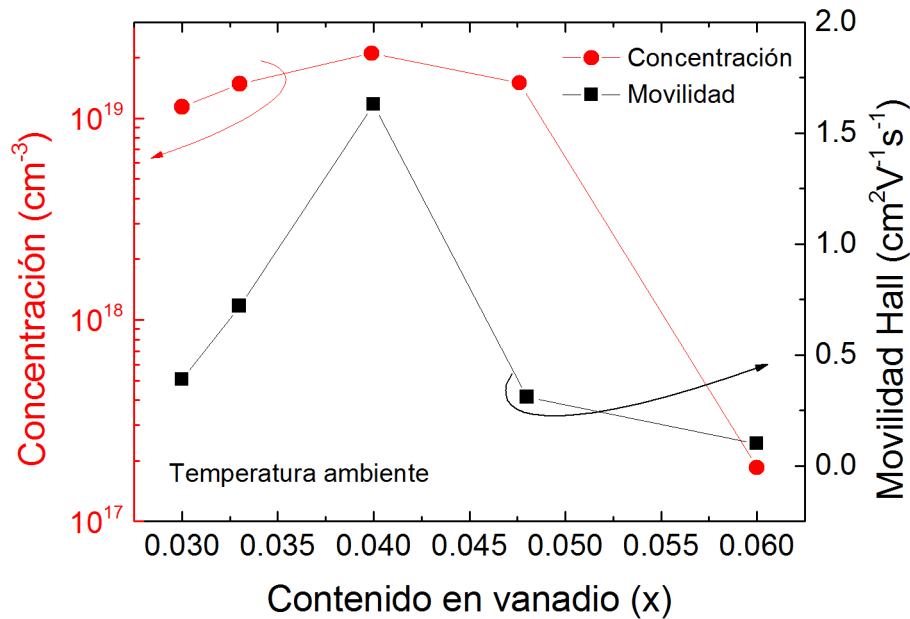


Figura 7.5 Concentración de portadores (eje izquierdo) y movilidad (eje derecho) de las láminas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ en función de su contenido en vanadio.

que el V en posiciones de átomos de Zn en el ZnO cree un nivel donador asociado con el estado de transición de carga del $3d^3$ al $3d^2$ localizado ligeramente a energías inferiores del borde de la BC del ZnO. Los electrones transferidos desde el nivel d serían los responsables de la conductividad tipo n en las láminas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ observada en la Figura 7.5.

7.3.3 Propiedades ópticas del $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$

Con el objetivo de profundizar en el efecto que tienen los estados localizados de los orbitales d del vanadio en la estructura de bandas del $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ se realizaron medidas de absorción óptica y fotoluminiscencia. Los valores del coeficiente de absorción se dedujeron a partir de las medidas de transmitancia y reflectancia.

Para ello utilizaremos la siguiente expresión para la transmitancia (despreciando las reflexiones múltiples en la intercara lámina/vidrio):

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad (7.1)$$

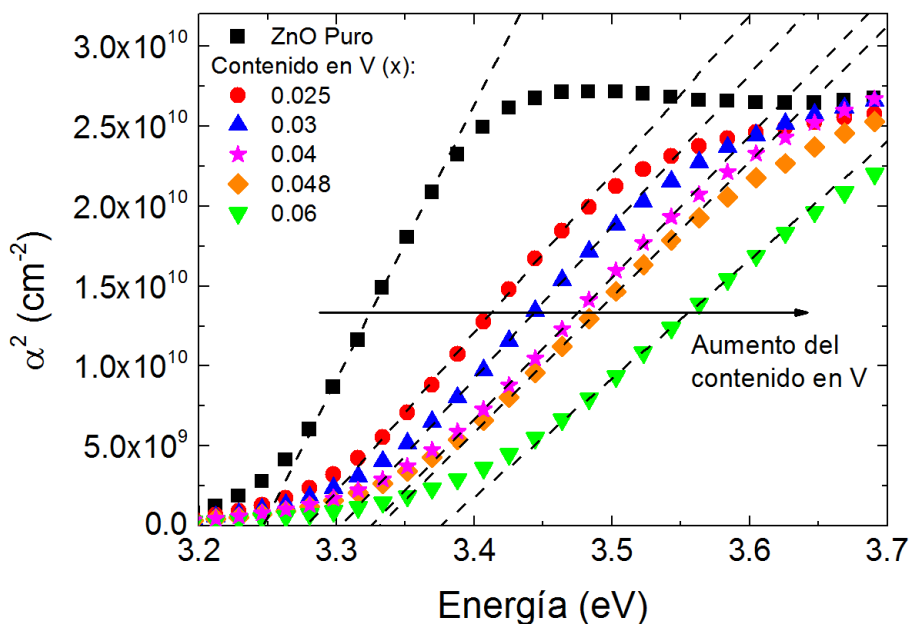


Figura 7.6 Representación espectral de los valores del coeficiente de absorción al cuadrado a temperatura ambiente para un set representativo de láminas delgadas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con diferentes contenidos en vanadio.

Donde T representa la transmitancia total, R la reflectancia, α el coeficiente de absorción y t el espesor estimado de las láminas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$. De esta expresión despejaremos el coeficiente de absorción como:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{t} \ln \frac{(1 - R)^2}{T} \quad (7.2)$$

Teniendo en cuenta que el ZnO es un semiconductor de gap directo,¹⁶¹ la Figura 7.6 presenta los valores del coeficiente de absorción al cuadrado (α^2) en función de la energía de los fotones para un set muestras de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con contenido en vanadio representativo. Se observa para todas las muestras la región de absorción correspondiente a la transición directa $\text{BV} - \text{BC}$ con un claro movimiento continuo del frente de absorción hacia energías de los fotones mayores a medida que se incrementa el contenido en vanadio de las láminas. Este comportamiento ha sido previamente observado en láminas epitaxiales de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ crecidas sobre sustratos de zafiro mediante la técnica de depósito mediante láser pulsado.¹⁶⁸

Este desplazamiento del frente hacia altas energías no puede atribuirse a un efecto Burstein-Moss, puesto que para contenidos en vanadio superiores a $x = 0.04$ la concentración de portadores disminuye al aumentar el contenido en vanadio de las

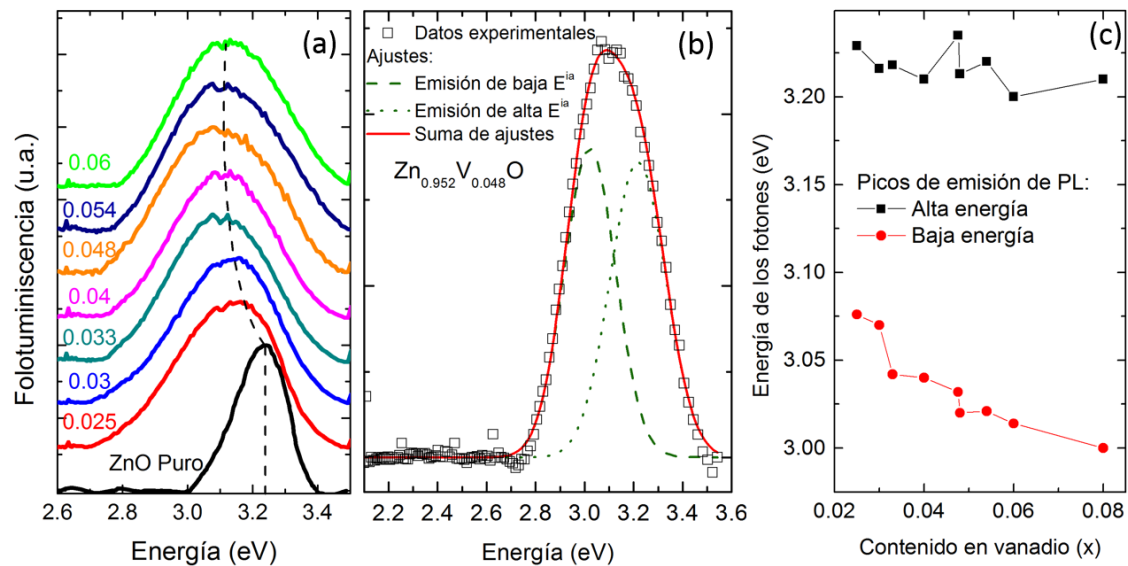


Figura 7.7 (a) Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente apilados para la muestra de ZnO puro y para un conjunto de muestras de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con contenido en vanadio creciente. (b) Proceso de deconvolución realizado sobre los espectros de fotoluminiscencia. Se presenta un ejemplo para la muestra con un contenido en vanadio de $x = 0.048$, mostrando las dos emisiones contribuyentes a la emisión total. (c) Posiciones energéticas de las emisiones de los picos de alta y baja energía en función del contenido en vanadio.

láminas (Figura 7.5). Asimismo, no es posible explicar el desplazamiento del frente de absorción mediante un efecto de aleación con las diferentes fases de los óxidos de vanadio (VO , V_2O_3 , V_2O_5) cuyas energías del *bandgap* se encuentran en el rango de 2.2 – 2.7 eV.^{169, 170}

La Figura 7.7 (a) presenta los espectros apilados de fotoluminiscencia para la muestra de ZnO puro así como para muestras de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con contenido en vanadio creciente. La muestra de ZnO puro presenta un pico de emisión centrado en ~3.22 eV, energía que se corresponde con la emisión BC – BV del *bandgap* del ZnO. Sin embargo, las muestras con contenido en vanadio presentan un brusco desplazamiento del pico de emisión hacia energías de los fotones menores que la energía del *bandgap* del ZnO. En concreto, la muestra con menor contenido en vanadio de $x = 0.025$ presenta un desplazamiento del pico de emisión de ~150 meV.

A medida que el contenido en vanadio se incrementa en las láminas, el pico de emisión continúa desplazándose hacia energías menores de los fotones, pero de manera más suave. El incremento en la anchura de los picos de emisión de las muestras con vanadio, unido a su forma asimétrica sugiere la presencia de más de una emisión involucrada. Se han realizado ajustes a las emisiones de las láminas con vanadio usando

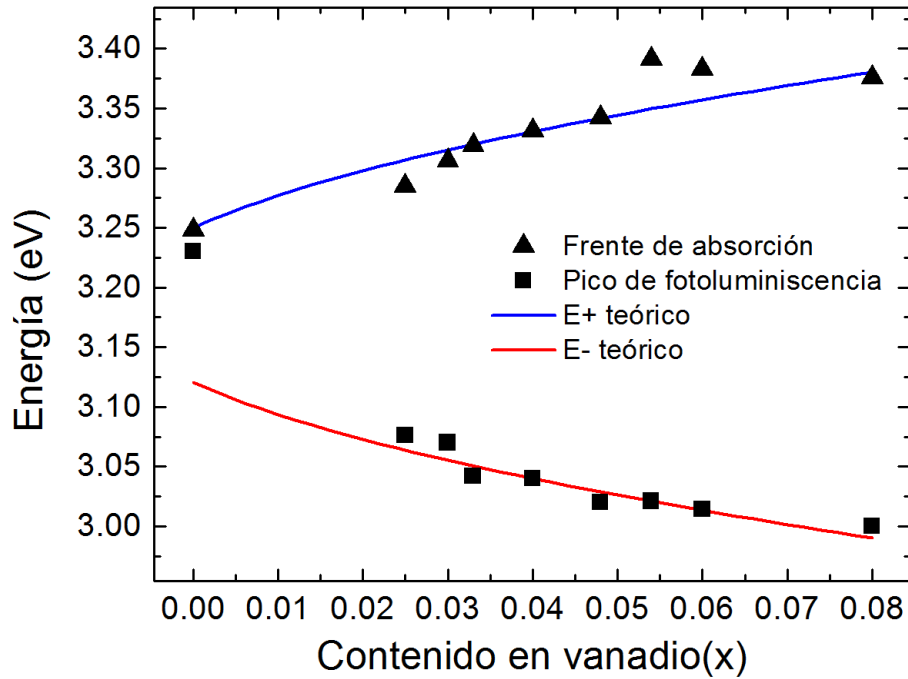


Figura 7.8 Posiciones energéticas de los frentes de absorción (obtenidos a partir del ajuste de α^2 en función de la energía de los fotones) y del pico de emisión de baja energía en función del contenido en vanadio. Las líneas continuas representan los resultados del ajuste al modelo de BAC para las bandas E. y E₊.

dos líneas de emisión. Un ejemplo del procedimiento de ajuste se presenta en la Figura 7.7 (b) para la muestra con $x = 0.048$.

La dependencia con la composición de las energías correspondientes al pico de emisión de alta energía y al pico de emisión de baja energía obtenido de los ajustes se presenta en la Figura 7.7 (c). Observamos como la energía de emisión del pico de alta energía permanece prácticamente constante en una energía de ~ 3.22 eV mientras que el pico de emisión de baja energía se desplaza desde 3.08 eV hasta 3.00 eV con el incremento del contenido en vanadio. Debido a que el pico de emisión de alta energía permanece independiente del contenido en vanadio y constante en ~ 3.22 eV y a que esta energía se corresponde prácticamente con la energía del *bandgap* del ZnO puro, hemos asociado esta emisión a la posible presencia de pequeños cristales de ZnO puro presentes en las láminas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$. El pico de emisión de baja energía se ha asociado al compuesto de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$.

La Figura 7.8 presenta la posición energética de los frentes de absorción y del pico de emisión de baja energía en función del contenido en vanadio. La posición de los frentes de absorción se ha obtenido a partir de la extrapolación de α^2 en la Figura 7.6

hasta la línea de base, considerando que el ZnO presenta una estructura de bandas con gap directo.¹⁶¹ Las líneas continuas representan los ajustes a un modelo que será expuesto en la siguiente sección. Los resultados de la Figura 7.8 muestran claramente las tendencias opuestas de estas dos propiedades ópticas del material. El frente de absorción se desplaza hacia energías mayores de los fotones mientras que el pico de fotoluminiscencia se desplaza hacia menores energías de los fotones con el aumento del contenido en vanadio.

7.4 BAND ANTICROSSING Y APLICACIÓN AL $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$

Las inusuales propiedades ópticas y eléctricas observadas en las láminas de $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ podrían ser explicadas si tomamos en cuenta la interacción del estado localizado derivado del nivel d de los átomos de vanadio y los estados extendidos del semiconductor huésped, el ZnO. Cuando una concentración lo suficientemente alta de vanadio sustitucional se incorpora en el ZnO, los estados localizados d pueden llegar a formar una banda de estados a través de la interacción con la BC del ZnO. Con el fin de estudiar y describir esta interacción se adoptará el modelo de *Band Anticrossing*.^{12, 171, 172}

Este modelo ha sido ampliamente utilizado para describir de manera satisfactoria la estructura de bandas de las aleaciones altamente desajustadas o *Highly Mismatched Alloys* (HMAs). Estas aleaciones consisten en semiconductores compuestos de los grupos III – V o II – VI en los cuales, átomos metálicos son parcialmente sustituidos por átomos más electronegativos, como es el ejemplo de la aleación $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.¹⁷¹ La intensidad de la interacción dependerá del grado de desajuste en electronegatividades así como de la separación energética entre los estados localizados y el borde de la BC o de la BV. Como resultado de esta interacción se generan dos conjuntos de estados (E_+ y E_-) cuyas relaciones de dispersión vendrán dadas por la siguiente expresión:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (E_c(k) + E_d \pm [(E_c(k) - E_d)^2 + 4C^2x]^{1/2}) \quad (7.3)$$

Donde $E_c(k)$ es la relación de dispersión de la BC del ZnO, E_d es la posición energética del nivel d del vanadio con respecto a la BC, x es el contenido de vanadio y C

es el elemento de matriz que describe el acoplo existente entre los estados localizados y los estados extendidos.^{171, 173}

Existe una diferencia fundamental entre la interacción de BAC en las HMA's estándares en III – V y II – VI y el $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$. En las primeras, la interacción de BAC ocurren entre estados que tienen la misma simetría, es decir, en los III – V diluidos con nitrógeno, los estados tipo s localizados del nitrógeno interaccionan con los estados tipo s extendidos de la BC del semiconductor huésped. En contraste, en el $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ los estados localizados donores tipo d del vanadio interaccionan con los estados tipo s de la BC del ZnO. Por lo tanto, la sustitución de N por un elemento del grupo V en los compuestos III – N – V no cambia el número total de estados de la BC mientras que reemplazar Zn con cantidades pequeñas de vanadio añade los estados donores tipo d al número total de estados de la BC. Esta diferencia es importante para una descripción cuantitativa de cualquier efecto dependiente de la densidad total de estados, sin embargo, no afecta a las relaciones de dispersión ni por tanto a las energías de las transiciones ópticas analizadas en este capítulo.

Tal y como hemos introducido, V que sustituye Zn en ZnO presenta una transición de carga entre los estados de $3d^3$ al $3d^2$ con una energía alrededor de 0.13 eV por debajo de la BC del ZnO. Esto significa que uno de los tres electrones del nivel 3d puede ser excitado a la BC del ZnO. Con una concentración de vanadio lo suficientemente alta, la interacción de BAC de los estados 3d con los estados de la BC da lugar a la formación de la banda E_- derivada de los niveles d del vanadio y a la banda E_+ derivada de la BC del ZnO.

Ambas bandas sufren un ensanchamiento, con mayor grado para aquellos estados cercanos en energía al estado donador 3d localizado. Este ensanchamiento sitúa al nivel de Fermi en el rango de energía de mayor ensanchamiento, es decir, en una posición cercana a E_- . Por lo tanto, la banda E_- estará mayoritariamente ocupada, por lo que el frente de absorción se ha de asociar a las transiciones desde el borde de la BV hasta el borde de la banda desocupada E_+ mientras que la emisión de fotoluminiscencia se origina a causa de las transiciones entre la banda ocupada E_- y el borde de la BV. Se ha usado la ecuación (7.3) para ajustar los datos presentados en la Figura 7.8. Las líneas continuas representan los mejores ajustes que fueron obtenidos con $E_d=3.12$ eV y $C=0.65$.

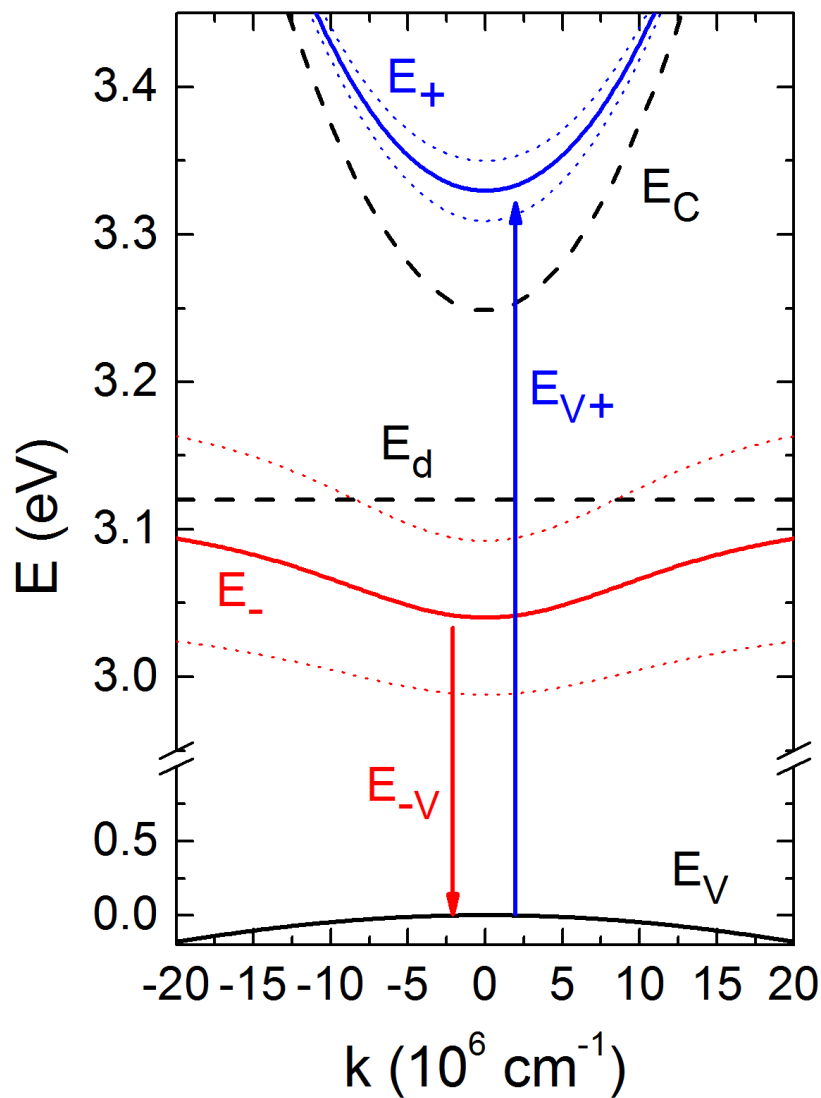


Figura 7.9 Estructura de bandas para el $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$ con $x \sim 0.04$. E_V representa transiciones de la banda E. a la BV y son el origen primario de los espectros de fotoluminiscencia mientras que E_{+V} representa las transiciones desde la BV hasta la banda E_+ , las cuales son responsables de las medidas de absorción. Las líneas punteadas representan el ensanchamiento en las curvas de dispersión de las nuevas bandas ilustrando la incertidumbre energética definida por la ecuación (7.4).

La Figura 7.9 presenta un ejemplo de las relaciones de dispersión para las bandas $E_-(k)$ y $E_+(k)$ calculadas para el material $\text{Zn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}$ usando la ecuación (7.3). $E_C(k)$ y $E_V(k)$ representan, respectivamente, las bandas de conducción y de valencia para el ZnO, mientras que E_d es el nivel d localizado del vanadio, a una energía de 3.12 eV por encima de la BV o 0.13 eV por debajo de la BC del ZnO. Las relaciones de dispersión mostradas en la Figura 7.9 tienen en cuenta el ensanchamiento de los estados electrónicos. Este ensanchamiento de las bandas E_- y E_+ se origina por fluctuaciones

aleatorias en la distribución espacial de los átomos de vanadio en el cristal de ZnO. Este ensanchamiento viene dado por la expresión siguiente

$$\Gamma_{\pm}(k) = \Gamma_L \frac{[E_{\pm}(k) - E_C(k)]}{[E_{\pm}(k) - E_C(k)] + [E_{\pm}(k) - E_d]} \quad (7.4)$$

Donde Γ_L representa el ensanchamiento del nivel del vanadio en el modelo de una impureza de Anderson.¹⁷⁴ Se ha comprobado que el máximo ensanchamiento ocurre para E_- o E_+ próximos al nivel localizado del vanadio.¹⁷¹ Esto, tal y como se muestra en la Figura 7.9, ocurre en $k=0$ para E_+ y en valores de k muy grandes para E_- .

En el caso del $Zn_{1-x}V_xO$ el nivel de Fermi se encuentra situado alrededor de la región energética que sufre el mayor ensanchamiento, en este caso, próximo al nivel localizado del vanadio, lo cual afecta de manera intensa las propiedades tanto eléctricas como ópticas del material. Además, este ensanchamiento introduce pequeñas densidades de estado en el gap entre E_- y E_+ . Esto explica el cambio de pendiente del frente de absorción observado en la Figura 7.6 al aumentar el contenido en vanadio. El intenso ensanchamiento de los estados finales para las transiciones ópticas de la BV a la BC relajan las reglas de selección del vector de ondas dando lugar a un frente de absorción difuso. Los efectos de ensanchamiento se incrementan con el aumento del contenido en vanadio.

7.5 CONCLUSIONES

En conclusión, láminas delgadas de $Zn_{1-x}V_xO$ con contenidos en vanadio de $0 \leq x \leq 0.08$ han sido fabricadas por medio de la técnica de pulverización catódica magnetron de radiofrecuencia.

Se ha comprobado que en el rango de dopados con vanadio de $0.03 \leq x \leq 0.05$, el $Zn_{1-x}V_xO$ se vuelve conductivo con concentraciones de portadores del orden de 10^{19} cm^{-3} y movilidades bajas del orden de $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Hay que tener en cuenta que movilidades típicas del ZnO puro se encuentran en orden de $100 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.¹⁶¹

Los resultados espectrales del coeficiente de absorción han mostrado que el frente de absorción se desplaza hacia altas energías al aumentar el contenido de vanadio de las láminas.

7 EFECTO DEL VANADIO EN LÁMINAS DELGADAS DE $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$

Por el contrario, las medidas de fotoluminiscencia han mostrado una tendencia opuesta, con el pico de emisión de fotoluminiscencia desplazándose hacia bajas energías con el aumento del contenido de vanadio.

Se ha usado de manera satisfactoria el modelo BAC para describir la interacción entre los estados localizados derivados de los orbitales atómicos d del vanadio y los estados extendidos de la BC del ZnO. Esta interacción ha dado lugar al desplazamiento hacia altas energías de los casi desocupados estados de la banda de conducción (subbanda E_+) y el ensanchamiento de los niveles ocupados tipo d donores del vanadio en una banda estrecha (subbanda E_-).

Se han obtenido del ajuste de los datos experimentales de absorción y fotoluminiscencia utilizando el modelo de BAC el nivel d del vanadio situado a una energía de 0.13 eV por debajo del mínimo de la BC y un parámetro de acoplo de la interacción de 0.65 eV.

8 CONSIDERACIONES FINALES Y TRABAJOS FUTUROS

“Innovation is everything. When you're on the forefront, you can see what the next innovation needs to be. When you're behind, you have to spend your energy catching up”

Robert Noyce

8.1 CONSIDERACIONES FINALES

En este último capítulo me gustaría exponer las conclusiones más importantes y consideraciones finales de este trabajo así como las posibles líneas futuras de trabajo.

Dado que cada capítulo de resultados contiene su propio apartado de conclusiones más relevantes, en este punto expondré una serie de conclusiones generales de toda la investigación realizada.

Es importante destacar que el trabajo realizado en esta tesis ha partido de todo el conocimiento previo desarrollado por el grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica de la Universidad Complutense de Madrid durante la última década. El estudio realizado por este grupo de investigación en el sistema de Si supersaturado con Ti ha servido de punto de partida y referencia para el análisis de los nuevos materiales supersaturados.

Las técnicas de la implantación iónica y el procesado por láser pulsado se han manifestado nuevamente como las apropiadas para la obtención de este tipo de materiales, obteniendo láminas de Si supersaturado con tres nuevos metales de transición: vanadio, cromo y zirconio. Concretamente se han obtenido láminas que superaban el límite de solubilidad sólida del V en Si en más de 4 órdenes de magnitud y con excelentes calidades cristalinas.

En las condiciones adecuadas de fabricación, aquellas muestras que presentaban concentraciones del metal de transición superiores al límite Mott han exhibido las propiedades de transporte eléctrico asociadas a un material de BI. En concreto, las propiedades de transporte de la BI (movilidad Hall y concentración de portadores) han resultado ser dependientes del metal de transición utilizado, lo cual resulta ser muy interesante, pues abriría la puerta a realizar ingeniería de materiales de BI, seleccionando el metal de transición adecuado en función de las propiedades deseadas.

El estudio del efecto de la densidad de energía del pulso láser en las propiedades del desacoplo eléctrico ha dado lugar a una de las aportaciones más importantes de esta tesis. Se ha reinterpretado el modelo eléctrico de bicapa asociándose la energía de la barrera del bloqueo no a la distancia energética BI – BC, sino al posible efecto de

8 CONSIDERACIONES FINALES Y TRABAJOS FUTUROS

atrapamiento y recombinación de portadores de carga en la región de la interfaz entre el material de BI y el sustrato de Si.

Asimismo, la aplicación de la regla de Meyer y Neldel a la expresión de Arrhenius del bloqueo eléctrico dio como resultado una dependencia entre el factor preexponencial del bloqueo G_0 y la energía de activación de la barrera ΔE de más de 15 órdenes de magnitud. La energía de Meyer y Neldel obtenida fue de 22 meV, que es del orden de la energía de los fonones en Si. Este resultado estaría en acuerdo con la teoría de la multiexcitación entrópica, apoyando la hipótesis de que la excitación fundamental asociada al proceso de conductancia transversal a través de la barrera son los fonones de la red cristalina del silicio.

El estudio de la fotoconductancia espectral de las láminas de Si supersaturadas ha arrojado importantes resultados que confirman la formación de un material de BI en las láminas procesadas. En concreto, el análisis de la fotorrespuesta en función de la dosis de implantación mostró que aquellas muestras con concentraciones de V superiores al límite de Mott exhibían unas características propias de los procesos de absorción que involucran a una BI: frentes de fotoconductancia abruptos y gibas en la forma espectral cuando la BI no es lo suficientemente ancha como para que solapen ambas transiciones ($BV \rightarrow BI$ y $BI \rightarrow BC$). Además, la fotorrespuesta de estas muestras se extendía hasta energías de los fotones en el rango de 0.1 – 0.3 eV.

Asimismo, el estudio de las propiedades de transporte bajo iluminación IR permitió descubrir el mecanismo principal de fotoconductividad en estas muestras. Se observó que la componente más intensa de fotoconductividad se producía en la región de temperaturas del desacoplo eléctrico de la bicapa y se reveló el acoplo asistido por iluminación infrarroja.

La aplicación de un novedoso análisis de los transitorios de fotoconductancia en función de la temperatura ha permitido sugerir la posible distribución de estados de la BI en el seno del gap del Si.

El objetivo principal de esta tesis de extender la fotorrespuesta IR del Si a temperatura ambiente fue finalmente alcanzado mediante un nuevo proceso de fabricación. Se planteó la hipótesis de que las colas de implantación actuaban contraproducentemente para los procesos de fotoconductividad, al definirse como regiones con una alta tasa de recombinación. El nuevo proceso de fabricación, mediante

preamorfización redujo esta región nociva. La hipótesis se confirmó cuando la muestra que sufrió el proceso de preamorfización, presentó una respuesta *sub-bandgap* a temperatura ambiente hasta un orden de magnitud superior que la del Si virgen y que la de la muestra que presentaba colas de implantación.

Este resultado abre las puertas para el desarrollo de una tecnología de fotodetección IR a temperatura ambiente 100% compatible con la ruta CMOS de fabricación microelectrónica, permitiendo tener tanto el sensor como la electrónica de lectura sobre el mismo dispositivo de estado sólido.

Por último, el estudio del ZnO dopado con vanadio ha permitido extender el conocimiento de este material tanto en el marco de los óxidos conductivos transparentes como en el de los materiales de BI basados en las aleaciones altamente desajustadas. Se ha observado que el vanadio dopa al ZnO tipo n, con concentraciones del orden de 10^{19} cm^{-3} y movilidades del orden de $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Asimismo, las propiedades ópticas de absorción espectral y de fotoluminiscencia observadas, que inicialmente resultaron contrarias, fueron correctamente explicadas utilizando el modelo de BAC y la interacción de los niveles discretos que el vanadio introducía en la estructura del ZnO con su banda de conducción.

8.2 TRABAJOS FUTUROS

El principal objetivo de los siguientes trabajos de investigación ha de ser la realización de dispositivos fotodetectores basados en los materiales analizados en esta tesis.

Para ello será necesario explorar las diferentes geometrías de fotodetectores, así como el modo principal de operación: fotoconductor o fotodiodo. Será necesario analizar figuras de mérito asociadas al rendimiento de los fotodetectores, como su responsividad, detectividad y respuesta en frecuencia,³ de manera a poder compararlos con las tecnologías actuales y a decidir que geometrías y modos de operación dan los mejores resultados.

En esta tesis se ha caracterizado la fotorrespuesta del material en un modo puramente fotoconductor. Sin embargo, en la línea de estudiar qué modo de operación presentará las mejores características, será necesario realizar una completa

8 CONSIDERACIONES FINALES Y TRABAJOS FUTUROS

caracterización de la unión material de BI / sustrato de Si. Para ello, una caracterización transversal mediante curvas IV de los nuevos materiales será crítica para ahondar en el conocimiento del proceso de bloqueo eléctrico de la interfaz.

Asimismo, el trabajo expuesto en esta tesis ha mostrado que la fotorrespuesta en las bicapas de material de BI / sustrato de Si tiene dos componentes principales: cuando la bicapa está acoplada se produce la fotogeneración *sub-bandgap* en el material de BI y los portadores se trasvasan al sustrato de Si, donde aumentan la conductancia de la bicapa y cuando la bicapa se encuentra desacoplada se produce el fenómeno de acoplo asistido por iluminación IR. El fenómeno de acoplo asistido se ha revelado como el que proporciona una fotorrespuesta más intensa. En esta línea se propone investigar la posibilidad de desplazar la temperatura del desacoplo eléctrico hacia temperatura ambiente. Para ello sería necesario explorar procesos de PLM con densidades de energía menores a 0.6 Jcm^{-2} .

En la dirección de incrementar la fotoconductividad en el escenario de bicapa acoplada, tras lo demostrado en esta tesis parece crítico continuar reduciendo la región de las colas de implantación. Para ello se ha iniciado una línea de investigación cuya característica principal consiste en explorar un nuevo método de fabricación. Se propone el crecimiento sobre obleas de Si de láminas delgadas del material supersaturado mediante pulverización catódica (*sputtering*) de un blanco compuesto de Si y Ti. Con esta estrategia se pretende obtener una interfaz completamente abrupta entre el material de BI y el sustrato de Si. En la actualidad el sistema de *sputtering* se encuentra instalado y en funcionamiento y en breve se comenzarán a estudiar las características físicas de las primeras láminas depositadas.

Asimismo, es necesario no perder de vista la caracterización básica de los materiales supersaturados, pues la información que se obtenga podrá servir para optimizar las figuras de mérito de los futuros fotodetectores. En concreto, es necesario realizar una caracterización óptica de los nuevos materiales supersaturados, con medidas del coeficiente de absorción en el IR que permitan discernir diferencias en función del metal de transición implantado.

El análisis de los procesos fotoluminiscentes en estos materiales puede dar información de los posibles caminos de recombinación radiativa, pudiendo ayudar a identificar la posición energética de la BI en el seno del gap del Si. En esta línea, se han

comenzado a realizar medidas preliminares a muy bajas temperaturas y están previstas medidas a temperaturas variables.

APÉNDICE A

Partimos de la ecuación

$$\frac{dn}{dt} = NN_c \beta e^{\frac{-(E_t)}{kT}} \quad A 1$$

Dado que hemos definido $v = N_c \beta$ tendremos

$$\frac{dn}{dt} = N v e^{\frac{-(E_t)}{kT}} \quad A 2$$

Por otro lado, cambiaremos a un signo negativo el segundo miembro de la ecuación anterior, puesto que ahora la excitación de portadores desde la trampa es equivalente a la recombinación instantánea de ese portador con el portador de signo opuesto que quedaba libre en la banda contraria:

$$\frac{dn}{dt} = -N v e^{\frac{-(E_t)}{kT}} \quad A 3$$

Entonces, dado que la variación de portadores libres será igual a la variación de las cargas atrapadas, podremos agrupar las variables comunes de la ecuación A 3.

$$\frac{dn}{N} = -v e^{\frac{-(E_t)}{kT}} dt \quad A 4$$

Para resolver la ecuación anterior, bastará con integrar ambos miembros. Para ello seleccionaremos los intervalos de integración de tal manera que en el instante inicial, es decir, justo antes de apagar la excitación luminosa, supondremos que todas las trampas están llenas (con un portador atrapado en ellas). Entonces $t=0 \rightarrow n = N_T$. Al cabo de un tiempo $t = t_1 \rightarrow n = n(t_1)$

$$\int_{N_T}^{n(t_1)} \frac{dn}{N} = \int_0^{t_1} -v e^{\frac{-(E_t)}{kT}} dt \quad A 5$$

Tras resolver la ecuación definida anterior, llegaremos a

$$\ln \frac{n(t_1)}{N_T} = -v e^{\frac{-(E_t)}{kT}} t_1 \quad \text{A 6}$$

Por conveniencia, escribiremos la ecuación anterior para cualquier tiempo t y despejaremos $n(t)$

$$n(t) = N_T e^{-\left(v e^{\frac{-(E_t)}{kT}} t\right)} \quad \text{A 7}$$

Por último definiremos la constante de tiempo de la activación térmica de los portadores atrapados en las trampas como

$$\tau = \frac{1}{v} e^{\frac{E_t}{kT}} \quad \text{A 8}$$

Por lo que finalmente obtendremos

$$n(t) = N_T e^{\frac{-t}{\tau}} \quad \text{A 9}$$

APÉNDICE B

Partiremos de la ecuación:

$$n(t) = \int_0^{+\infty} f(\tau) e^{\frac{-t}{\tau}} d\tau \quad \text{B 1}$$

Aplicando el cambio de variable:

$$\alpha = \frac{1}{\tau} \quad \text{B 2}$$

$$d\alpha = \frac{-1}{\tau^2} d\tau \quad \text{B 3}$$

La integral B 1 pasará a ser:

$$n(t) = \int_0^{+\infty} \frac{f(\alpha)}{\alpha^2} e^{-t\alpha} d\alpha \quad \text{B 4}$$

El segundo miembro de la ecuación anterior representa la transformada de Laplace de la función $f(\alpha)/\alpha^2$, es decir:

$$\mathcal{L}\left\{\frac{f(\alpha)}{\alpha^2}\right\} = \int_0^{+\infty} \frac{f(\alpha)}{\alpha^2} e^{-t\alpha} d\alpha \quad \text{B 5}$$

Por lo tanto, con tal de deshacer el cambio de variable y realizar la transformada de Laplace inversa tendremos:

$$\mathcal{L}^{-1}\{n(t)\} = f(\tau)\tau^2 \quad \text{B 6}$$

APÉNDICE C

En este apéndice se describirá muy brevemente el método estadístico utilizado para simular la implantación en sólidos cristalinos y se presentará el código escrito para simular la implantación iónica en el programa ATHENA.⁴⁸

El programa de simulación de procesos ATHENA permite simular la implantación iónica en sólidos cristalinos mediante el uso de métodos estadísticos basados en el método de Monte-Carlo. Se usará, dentro de los métodos de Monte-Carlo, la aproximación de colisión binaria (*Binary Collision Approximation* o BCA). Esta aproximación consiste, básicamente, en seguir la pérdida de energía de cada ion implantado a medida que profundiza en el sólido cristalino. El modelo supone únicamente una interacción binaria, es decir, el ion incidente interacciona únicamente con el átomo de la red cristalina más próximo a través de un potencial de interacción repulsivo. Si el intercambio de energía tras la interacción supera un cierto valor denominado energía umbral de desplazamiento,¹⁴⁸ se permitirá que el átomo de la red sufra un proceso de desplazamiento de su posición de equilibrio y a su vez pueda iniciar un proceso de colisión en cascada con los subsiguientes átomos del cristal. Para el silicio, estimaciones teóricas y experimentales para la energía umbral de desplazamiento se encuentran en el rango de 10 a 30 eV.¹⁷⁵

Los potenciales repulsivos utilizados para simular las interacciones entre el ion implantado y el átomo de la red cristalina pueden ser obtenidos mediante cálculos ab initio.¹⁷⁶ Sin embargo, formas funcionales universales suelen ser consideradas con el fin de cubrir un rango mayor de aplicaciones. Estas funciones se definen como un potencial de Coulomb apantallado:

$$V(r) = \frac{Z_I Z_R e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Phi(r) \quad \text{C 1}$$

Donde Z_I y Z_R son respectivamente los números atómicos del ion incidente y del átomo de la red cristalina, ϵ_0 es la permitividad del vacío y $\Phi(r)$ es la función de apantallamiento, que es la que tiene en cuenta que los electrones de las capas más profundas apantallan parte de la carga nuclear reduciendo por tanto el potencial de Coulomb.¹⁷⁷ Existen diversos tipos de funciones de apantallamiento, aunque la más

APÉNDICE C

utilizada es la denominada Ziegler-Biersak-Littmark (ZBL).¹⁷⁸ Mediante el uso recurrente de esta función que describe la física de la interacción, el método BCA simulará todas las colisiones directas y colisiones en cascada que se puedan producir. Este proceso lo realizará de manera estadística hasta cumplir con la condición de número de iones a implantar que se haya establecido en el código del programa escrito. A mayor número de iones dado por el usuario, mayor será la precisión del resultado, pero a costa de un incremento en el tiempo de cálculo por parte del procesador.

A continuación se presenta el código utilizado. Hay que indicar que ATHENA no dispone de un modelo para el ion Ti^{48} pero si del ion Cr^{52} . La proximidad en el número y masa atómica de estos dos elementos nos permitirá comparar los resultados obtenidos de la simulación con los obtenidos experimentalmente. Por otro lado, el código recoge tanto la simulación de la muestra sin preamorfizar como la de la preamorfizada.

```
go athena
```

```
#the x dimension definition
```

```
line x loc = 0.0 spacing=0.1
```

```
line x loc = 1 spacing=0.1
```

```
#the vertical definition
```

```
line y loc = 0 spacing = 0.001
```

```
line y loc = 0.64 spacing = 0.005
```

```
#initialize the mesh
```

```
init silicon orientation=111 resistivity=250 phosphorus
```

```
deposit oxide thick=0.005 div=2
```

```
# First implant chromium without preamorphization
```

```
implant sampling chromium dose=1e15 energy=35 tilt=7 rotation=0  
bca beam=0 n.ion=40000
```

```
implant sampling chromium dose=4e15 energy=150 tilt=7 rotation=0  
bca beam=0 n.ion=40000
```

```
struct outf=chrom_without_preamorph.str remove.gas
```

```

#the x dimension definition
line x loc = 0.0  spacing=0.1
line x loc = 1  spacing=0.1

#the vertical definition
line y loc = 0      spacing = 0.001
line y loc = 0.64   spacing = 0.005

#initialize the mesh

init silicon orientation=111 resistivity=250 phosphorus
deposit oxide thick=0.005 div=2

# Now implant chromium with preamorphization
implant sampling silicon dose=1e16 energy=170 bca tilt=7
n.ion=40000
implant sampling chromium dose=1e15 energy=35 tilt=7 rotation=0
bca beam=0 n.ion=40000
implant sampling chromium dose=4e15 energy=150 tilt=7 rotation=0
bca beam=0 n.ion=40000
struct outf=chrom_with_preamorph.str remove.gas

quit

```


BIBLIOGRAFÍA

1. J. Orton, *Semiconductors and the Information Revolution*. (Elsevier, Amsterdam, 2009).
2. A. Rogalski, *Infrared detectors*. (Taylor and Francis Group, London, 2011).
3. A. Rogalski, *Progress in Quantum Electronics* **27** (2-3), 59-210 (2003).
4. A. Luque and A. Marti, *Physical Review Letters* **78** (26), 5014-5017 (1997).
5. P. Wahnnon and C. Tablero, *Physical Review B* **65** (16) (2002).
6. C. Tablero and P. Wahnnon, *Applied Physics Letters* **82** (1), 151-153 (2003).
7. W. Shockley and W. T. Read, *Physical Review* **87** (5), 835-842 (1952).
8. A. Marti, L. Cuadra, A. Luque and I. Ieee, presented at the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, Ak, 2000 (unpublished).
9. Y. Okada, T. Morioka, K. Yoshida, R. Oshima, Y. Shoji, T. Inoue and T. Kita, *Journal of Applied Physics* **109** (2) (2011).
10. A. Marti, E. Antolin, C. R. Stanley, C. D. Farmer, N. Lopez, P. Diaz, E. Canovas, P. G. Linares and A. Luque, *Physical Review Letters* **97** (24) (2006).
11. J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. D. Denlinger, W. Shan, J. W. Ager, A. Kimura, H. F. Tang and T. F. Kuech, *Physical Review B* **70** (11) (2004).
12. W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson and S. R. Kurtz, *Physical Review Letters* **82** (6), 1221-1224 (1999).
13. W. Wang, A. S. Lin and J. D. Phillips, *Applied Physics Letters* **95** (1) (2009).
14. N. Ahsan, N. Miyashita, M. M. Islam, K. M. Yu, W. Walukiewicz and Y. Okada, *Applied Physics Letters* **100** (17) (2012).
15. E. M. Conwell, *Physical Review* **103** (1), 51-60 (1956).
16. C. Erginsoy, *Physical Review* **80** (6), 1104-1105 (1950).
17. H. Hosono, *Thin Solid Films* **515** (15), 6000-6014 (2007).
18. K. Ellmer, *Journal of Physics D-Applied Physics* **34** (21), 3097-3108 (2001).
19. R. N. Hall, *Physical Review* **87** (2), 387-387 (1952).

BIBLIOGRAFÍA

20. P. Palacios, J. J. Fernandez, K. Sanchez, J. C. Conesa and P. Wahnnon, *Physical Review B* **73** (8) (2006).
21. A. Luque, A. Marti, E. Antolin and C. Tablero, *Physica B-Condensed Matter* **382** (1-2), 320-327 (2006).
22. J. J. Krich, B. I. Halperin and A. Aspuru-Guzik, *Journal of Applied Physics* **112** (1) (2012).
23. E. Antolin, A. Marti, J. Olea, D. Pastor, G. Gonzalez-Diaz, I. Martil and A. Luque, *Applied Physics Letters* **94** (4) (2009).
24. N. F. Mott, *Reviews of Modern Physics* **40** (4), 677 (1968).
25. D. Pastor, J. Olea, A. del Prado, E. Garcia-Hemme, R. Garcia-Hernansanz and G. Gonzalez-Diaz, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **104**, 159-164 (2012).
26. J. Olea, Á. del Prado, D. Pastor, I. Mártil and G. González-Díaz, *Journal of Applied Physics* **109** (11), 113541 (2011).
27. E. Garcia-Hemme, R. Garcia-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, *Applied Physics Letters* **101** (19) (2012).
28. J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, E. Garcia-Hemme, R. Garcia-Hernansanz, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, *Journal of Applied Physics* **114** (5) (2013).
29. H. Castan, E. Perez, H. Garcia, S. Duenas, L. Bailon, J. Olea, D. Pastor, E. Garcia-Hemme, M. Irigoyen and G. Gonzalez-Diaz, *Journal of Applied Physics* **113** (2) (2013).
30. E. Perez, H. Castan, H. Garcia, S. Duenas, L. Bailon, D. Montero, R. Garcia-Hernansanz, E. Garcia-Hemme, J. Olea and G. Gonzalez-Diaz, *Applied Physics Letters* **106** (2) (2015).
31. C. H. Crouch, J. E. Carey, J. M. Warrender, M. J. Aziz, E. Mazur and F. Y. Genin, *Applied Physics Letters* **84** (11), 1850-1852 (2004).
32. M.-J. Sher, C. B. Simmons, J. J. Krich, A. J. Akey, M. T. Winkler, D. Recht, T. Buonassisi, M. J. Aziz and A. M. Lindenberg, *Applied Physics Letters* **105** (5) (2014).
33. C. B. Simmons, *Advanced Functional Materials* **2014**, 201303820 (2014).
34. K. Sanchez, I. Aguilera, P. Palacios and P. Wahnnon, *Physical Review B* **82** (16) (2010).

35. P. Hohenberg and W. Kohn, Physical Review B **136** (3B), B864 (1964).
36. W. Kohn and L. J. Sham, Physical Review **140** (4A), 1133 (1965).
37. K. Sanchez, I. Aguilera, P. Palacios and P. Wahnnon, Physical Review B **79** (16) (2009).
38. D. Pastor, J. Olea, A. Munoz-Martin, A. Climent-Font, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, Journal of Applied Physics **112** (11) (2012).
39. J. Olea-Ariza, Universidad Complutense de Madrid, 2010.
40. E. Pérez Díez, Universidad de Valladolid, 2014.
41. I. Aguilera Bonet, Universidad Politécnica de Madrid, 2010.
42. S. Hocine and D. Mathiot, Applied Physics Letters **53** (14), 1269-1271 (1988).
43. H. H. Woodbury and G. W. Ludwig, Physical Review **117** (1), 102-108 (1960).
44. K. Graff and H. Pieper, Journal of the Electrochemical Society **128** (3), C94-C94 (1981).
45. S. Wolf and R. N. Tauber, *Silicon processing for the VLSI era*. (Lattice Press, California, 1987).
46. S. Wolf, *Microchip manufacturing*. (Lattice Press, California, 2004).
47. J. F. Ziegler, J. P. Biersack and M. D. Ziegler, (SRIM Co, Maryland, 2008).
48. SILVACO, (Santa Clara, California, 95054 USA, 1984 - 2015).
49. D. G. Ashworth, R. Oven and B. Munda, Journal of Physics D-Applied Physics **23** (7), 870-876 (1990).
50. B. R. Appleton, C. W. White, B. C. Larson, S. R. Wilson and J. Narayan, Ieee Transactions on Nuclear Science **26** (1), 1686-1692 (1979).
51. C. W. White, S. R. Wilson, B. R. Appleton and F. W. Young, Journal of Applied Physics **51** (1), 738-749 (1980).
52. J. Narayan, O. W. Holland, C. W. White and R. T. Young, Journal of Applied Physics **55** (4), 1125-1130 (1984).
53. G. J. Galvin, M. O. Thompson, J. W. Mayer, R. B. Hammond, N. Paulter and P. S. Peercy, Physical Review Letters **48** (1), 33-36 (1982).

BIBLIOGRAFÍA

54. C.-C. Kuo, *Journal of Materials Processing Technology* **209** (6), 2978-2985 (2009).
55. J. Olea, D. Pastor, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94** (11), 1907-1911 (2010).
56. H. Kim, P. C. McIntyre, C. O. Chui, K. C. Saraswat and S. Stemmer, *Journal of Applied Physics* **96** (6), 3467-3472 (2004).
57. H. R. Verma, (Springer, Berlin, 2007).
58. J. F. Ziegler, *Helium Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter*. (Pergamon Press, New York, 1977).
59. D. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. (John Wiley & Sons, New Jersey, 2006).
60. J. Grams, *New Trends and Potentialities of ToF-SIMS in Surface Studies*. (Nova Science Publishers Inc, New York, 2007).
61. M. v. Heimendahl, *Electron Microscopy of Materials*. (Academic Press, New York, 1980).
62. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. (Plenum Press, New York, 1996).
63. v. d. Pauw, (Phillips technical review., 1958), Vol. 24.
64. K. V. Shalimova, *Física de los Semiconductores*. (Mir, Moscú, 1975).
65. J. A. Delalano and R. M. Swanson, *Journal of Applied Physics* **57** (6), 2314-2317 (1985).
66. D. C. Look, D. C. Reynolds, J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, R. L. Jones and R. J. Molnar, *Physical Review Letters* **79** (12), 2273-2276 (1997).
67. T. Ohgaki, N. Ohashi, S. Sugimura, H. Ryoken, I. Sakaguchi, Y. Adachi and H. Haneda, *Journal of Materials Research* **23** (9), 2293-2295 (2008).
68. W. Versnel, *Solid-State Electronics* **21** (10), 1261-1268 (1978).
69. X. Huang, C. Gao, Y. Han, M. Li, C. He, A. Hao, D. Zhang, C. Yu and G. Zou, *Applied Physics Letters* **90** (24) (2007).

70. J. D. Weiss, R. J. Kaplar and K. E. Kambour, *Solid-State Electronics* **52** (1), 91-98 (2008).
71. J. Narayan, C. W. White, M. J. Aziz, B. Stritzker and A. Walthuis, *Journal of Applied Physics* **57** (2), 564-567 (1985).
72. P. Tsouroutas, D. Tsoukalas, I. Zergioti, N. Cherkashin and A. Claverie, *Journal of Applied Physics* **105** (9) (2009).
73. E. J. Olivier and J. H. Neethling, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **27** (2), 443-448 (2009).
74. K. S. Jones, H. Banisaukas, J. Glassberg, E. Andideh, C. Jasper, A. Hoover, A. Agarwal and M. Rendon, *Applied Physics Letters* **75** (23), 3659-3661 (1999).
75. J. Olea, G. Gonzalez-Diaz, D. Pastor, I. Martil, A. Marti, E. Antolin and A. Luque, *Journal of Applied Physics* **109** (6), 8 (2011).
76. L. Cuadra, A. Marti and A. Luque, *Thin Solid Films* **451**, 593-599 (2004).
77. D. Pastor, J. Olea, A. del Prado, E. Garcia-Hemme, R. Garcia-Hernansanz, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, *Journal of Physics D-Applied Physics* **46** (13) (2013).
78. D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*. (Irwin, 1997).
79. J. Olea, D. Pastor, E. Garcia-Hemme, R. Garcia-Hernansanz, A. del Prado, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, *Thin Solid Films* **520** (21), 6614-6618 (2012).
80. J. Olea, D. Pastor, E. Garcia-Hemme, R. Garcia-Hernansanz, A. del Prado, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, *Thin Solid Films* **520** (21) (2012).
81. T. Sadoh, H. Takeshita, A. Baba, A. Kenjo, H. Nakashima and T. Tsurushima, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **33** (12B), 7151-7155 (1994).
82. W. Meyer and H. Neldel, *Physikalische Zeitschrift* **38**, 1014-1019 (1937).
83. T. J. Coutts and N. M. Pearsall, *Applied Physics Letters* **44** (1), 134-135 (1984).
84. R. Widenhorn, M. Fitzgibbons and E. Bodegom, *Journal of Applied Physics* **96** (12), 7379-7382 (2004).
85. Y. F. Chen and S. F. Huang, *Physical Review B* **44** (24), 13775-13778 (1991).

BIBLIOGRAFÍA

86. A. Yelon, B. Movaghar and R. S. Crandall, Reports on Progress in Physics **69** (4), 1145-1194 (2006).
87. A. Yelon, B. Movaghar and H. M. Branz, Physical Review B **46** (19), 12244-12250 (1992).
88. A. Yelon, Monatshefte Fur Chemie **144** (1), 91-95 (2013).
89. S. Witanachchi, H. Abou Mourad and P. Mukherjee, Journal of Applied Physics **99** (7) (2006).
90. R. Widenhorn, L. Mundermann, A. Rest and E. Bodegom, Journal of Applied Physics **89** (12), 8179-8182 (2001).
91. C. Godet, Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties **70** (4), 1003-1015 (1994).
92. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. (John Wiley & Sons, New York, 1981).
93. M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, Reviews of Modern Physics **70** (4), 1039-1263 (1998).
94. D. J. Newson and M. Pepper, Journal of Physics C-Solid State Physics **19** (21), 3983-3990 (1986).
95. D. Hammer, J. Wu and C. Leighton, Physical Review B **69** (13) (2004).
96. W. N. Shafarman, D. W. Koon and T. G. Castner, Physical Review B **40** (2), 1216-1231 (1989).
97. M. T. Winkler, D. Recht, M.-J. Sher, A. J. Said, E. Mazur and M. J. Aziz, Physical Review Letters **106** (17) (2011).
98. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, Journal of Physics C-Solid State Physics **8** (4), L49-L51 (1975).
99. T. G. Castner, *Hopping Transport in Solids*. (Elsevier, Amsterdam, 1991).
100. P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, Reviews of Modern Physics **57** (2), 287-337 (1985).
101. R. Rosenbaum, A. Heines, M. Karpovski, M. Pilosof and M. Witcomb, Journal of Physics-Condensed Matter **9** (25), 5413-5427 (1997).

102. B. L. Altshuler and A. G. Aronov, *Jetp Letters* **30** (8), 482-484 (1979).
103. A. G. Zabrodskii and K. N. Zinoveva, *Jetp Letters* **37** (8), 436-439 (1983).
104. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. (Springer, Berlin, 1984).
105. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Properties in Non-Crystalline Materials*. (Clarendon Press, Oxford, 1971).
106. S. Ishida, S. Takaoka, K. Murase, S. Shirai and T. Serikawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **63** (4), 1254-1257 (1994).
107. A. Yildiz, N. Serin, T. Serin and M. Kasap, *Japanese Journal of Applied Physics* **48** (11) (2009).
108. A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1993).
109. X. G. Feng, D. Popovic, S. Washburn and V. Dobrosavljevic, *Physical Review Letters* **86** (12), 2625-2628 (2001).
110. E. Ertekin, M. T. Winkler, D. Recht, A. J. Said, M. J. Aziz, T. Buonassisi and J. C. Grossman, *Physical Review Letters* **108** (2) (2012).
111. P. Bhattacharya, *Semiconductor Optoelectronic Devices*. (Prentice Hall, New Jersey, 1997).
112. C. Scales and P. Berini, *Ieee Journal of Quantum Electronics* **46** (5), 633-643 (2010).
113. I. Goykhman, B. Desiatov, J. Khurgin, J. Shappir and U. Levy, *Nano Letters* **11** (6), 2219-2224 (2011).
114. M. A. Green and M. J. Keevers, *Progress in Photovoltaics* **3** (3), 189-192 (1995).
115. R. H. Bube, *Photoelectronic Properties of Semiconductors*. (Cambridge University Press, Cambridge, Great Britain, 1992).
116. D. Redfield and B. Richard H, *Photoinduced defects in semiconductors*. (Cambridge University Press, 1996).
117. R. Kohlrausch, *Annalen der Physik* **12** (1847).

BIBLIOGRAFÍA

118. J. Laherrere and D. Sornette, *European Physical Journal B* **2** (4), 525-539 (1998).
119. E. R. Hunt, P. M. Gae and N. Mousseau, *Europhysics Letters* **60** (6), 827-833 (2002).
120. B. Y. Sveshnikov and V. I. Shirokov, *Optika I Spektroskopiya* **12** (5), 576-581 (1962).
121. M. Inokuti and F. Hirayama, *Journal of Chemical Physics* **43** (6), 1978-& (1965).
122. M. N. Berberan-Santos, *Journal of Mathematical Chemistry* **38** (2), 165-173 (2005).
123. L. H. Hall, J. Bardeen and F. J. Blatt, *Physical Review* **95** (2), 559-560 (1954).
124. G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts, *Physical Review* **111** (5), 1245-1254 (1958).
125. B. N. Brockhouse, *Physical Review Letters* **2** (6), 256-258 (1959).
126. W. Muller and W. Monch, *Physical Review Letters* **27** (5), 250-& (1971).
127. W. Muller and W. Monch, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **24** (1), 197-206 (1974).
128. J. H. Stathis and L. Dori, *Applied Physics Letters* **58** (15), 1641-1643 (1991).
129. G. S. Ristic, M. M. Pejovic and A. B. Jaksic, *Journal of Applied Physics* **83** (6), 2994-3000 (1998).
130. L. A. Ragnarsson and P. Lundgren, *Journal of Applied Physics* **88** (2), 938-942 (2000).
131. M. Ichimura, H. Tajiri, T. Ito and E. Arai, *Journal of the Electrochemical Society* **145** (9), 3265-3271 (1998).
132. D. J. Sandiford, *Proceedings of the Physical Society of London* **71** (462), 1002-1006 (1958).
133. R. C. Young and J. C. Corelli, *Physical Review B* **5** (4), 1455 (1972).
134. F. N. Hooge, *Ieee Transactions on Electron Devices* **41** (11), 1926-1935 (1994).

135. H. Indusekhar and V. Kumar, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **95** (1), 269-278 (1986).
136. A. C. Wang, L. S. Lu and C. T. Sah, *Physical Review B* **30** (10), 5896-5903 (1984).
137. T. Sadoh, H. Nakashima and T. Tsurushima, *Journal of Applied Physics* **72** (2), 520-524 (1992).
138. P. Wahnnon, J. C. Conesa, P. Palacios, R. Lucena, I. Aguilera, Y. Seminovski and F. Fresno, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (45), 20401-20407 (2011).
139. B. L. Cardozo, E. E. Haller, L. A. Reichertz and J. W. Beeman, *Applied Physics Letters* **83** (19), 3990-3992 (2003).
140. R. Lucena, I. Aguilera, P. Palacios, P. Wahnnon and J. C. Conesa, *Chemistry of Materials* **20** (16), 5125-5127 (2008).
141. R. Lucena, J. C. Conesa, I. Aguilera, P. Palacios and P. Wahnnon, *Journal of Materials Chemistry A* **2** (22), 8236-8245 (2014).
142. P. Palacios, I. Aguilera, K. Sanchez, J. C. Conesa and P. Wahnnon, *Physical Review Letters* **101** (4) (2008).
143. I. Aguilera, P. Palacios, K. Sanchez and P. Wahnnon, *Physical Review B* **81** (7) (2010).
144. S. A. Medvedev, Y. V. Klevkov, S. A. Kolosov, V. S. Krivobok and A. F. Plotnikov, *Semiconductors* **36** (8), 874-877 (2002).
145. L. Pelaz, L. A. Marques and J. Barbolla, *Journal of Applied Physics* **96** (11), 5947-5976 (2004).
146. K. R. C. Mok, F. Benistant, M. Jaraiz, J. E. Rubio, P. Castrillo and R. Pincacho, *Journal of Applied Physics* **103** (1) (2008).
147. J. Olea, A. del Prado, D. Pastor, I. Martil and G. Gonzalez-Diaz, *Journal of Applied Physics* **109** (11) (2011).
148. M. T. Robinson and I. M. Torrens, *Physical Review B* **9** (12), 5008-5024 (1974).
149. X. Liu, B. Kuyken, G. Roelkens, R. Baets, R. M. Osgood, Jr. and W. M. J. Green, *Nature Photonics* **6** (10), 667-671 (2012).

BIBLIOGRAFÍA

150. L. K. J. Vandamme, *Ieee Transactions on Electron Devices* **41** (11), 2176-2187 (1994).
151. W. A. Beck, *Applied Physics Letters* **63** (26), 3589-3591 (1993).
152. R. B. Heller, J. McGannon and A. H. Weber, *Journal of Applied Physics* **21** (12), 1283-1284 (1950).
153. E. Mollwo, *Zeitschrift Fur Physik* **138** (3-4), 478-488 (1954).
154. A. H. Battez, R. Gonzalez, J. L. Viesca, J. E. Fernandez, J. M. D. Fernandez, A. Machado, R. Chou and J. Riba, *Wear* **265** (3-4), 422-428 (2008).
155. M. D. McCluskey and S. J. Jokela, *Journal of Applied Physics* **106** (7) (2009).
156. C. G. Van de Walle, *Physical Review Letters* **85** (5), 1012-1015 (2000).
157. S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, J. Zou, C. Evans, A. J. Nelson and A. V. Hamza, *Physical Review B* **67** (9) (2003).
158. A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, V. I. Vdovin, K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. M. Zavada and V. A. Dravin, *Journal of Applied Physics* **94** (5), 2895-2900 (2003).
159. V. Subramanian, E. E. Wolf and P. V. Kamat, *Journal of Physical Chemistry B* **107** (30), 7479-7485 (2003).
160. T. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss and A. Waag, *Applied Physics Letters* **84** (26), 5359-5361 (2004).
161. U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoc, *Journal of Applied Physics* **98** (4) (2005).
162. T. Minami, *Semiconductor Science and Technology* **20** (4), S35-S44 (2005).
163. J. M. Langer, C. Delerue, M. Lannoo and H. Heinrich, *Physical Review B* **38** (11), 7723-7739 (1988).
164. C. J. Vesely and D. W. Langer, *Physical Review B-Solid State* **4** (2), 451 (1971).
165. H. Saeki, H. Tabata and T. Kawai, *Solid State Communications* **120** (11), 439-443 (2001).
166. J. T. Luo, X. Y. Zhu, B. Fan, F. Zeng and F. Pan, *Journal of Physics D-Applied Physics* **42** (11) (2009).

167. M. E. Koleva, P. A. Atanasov, N. N. Nedialkov, H. Fukuoka and M. Obara, *Applied Surface Science* **254** (4), 1228-1231 (2007).
168. S. Ramachandran, A. Tiwari, J. Narayan and J. T. Prater, *Applied Physics Letters* **87** (17) (2005).
169. W.-T. Liu, J. Cao, W. Fan, Z. Hao, M. C. Martin, Y. R. Shen, J. Wu and F. Wang, *Nano Letters* **11** (2), 466-470 (2011).
170. T. Zhai, H. Liu, H. Li, X. Fang, M. Liao, L. Li, H. Zhou, Y. Koide, Y. Bando and D. Goberg, *Advanced Materials* **22** (23), 2547-2552 (2010).
171. J. Wu, W. Shan and W. Walukiewicz, *Semiconductor Science and Technology* **17** (8), 860-869 (2002).
172. N. Lopez, L. A. Reichertz, K. M. Yu, K. Campman and W. Walukiewicz, *Physical Review Letters* **106** (2) (2011).
173. W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, I. Miotkowski, M. J. Seong, H. Alawadhi and A. K. Ramdas, *Physical Review Letters* **85** (7), 1552-1555 (2000).
174. P.W. Anderson, *Physical Review* **124** (1961)
175. J. J. Loferski and P. Rappaport, *Physical Review* **98** (6), 1861-1863 (1955).
176. K. Nordlund, N. Runeberg and D. Sundholm, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **132** (1), 45-54 (1997).
177. J. F. Ziegler, *Ion Implantation: Science and Technology*. (Academic Press, San Diego, California, 1988).
178. J. F. Ziegler, J. P. Biersak and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*. (Pergamon, New York, 1985).

LISTA DE PUBLICACIONES

Tabla resumen:

Revista	Número de Publicaciones	Factor de Impacto 5 años
Journal of the American Chemical Society	1	11.015
Solar Energy Materials and Solar Cells	1	5.471
Applied Physics Letters	5	3.739
Journal of Physics D: Applied Physics	2	2.526
Journal of Applied Physics	2	2.259
International Journal of Photoenergy	1	2.240
Thin Solid Films	1	2.038
Semiconductor Science and Technology	1	1.812

Detalles de las publicaciones:

Título: *“Meyer Neldel rule application to silicon supersaturated with transition metals”*

Autores: **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz

Revista: **Journal of Physics D: Applied Physics**

Número y Año: 48, 75102 (2015)

LISTA DE PUBLICACIONES

Título: *“Effects of the d-donor level of vanadium on the properties of $Zn_{1-x}V_xO$ ”*
 Autores: **E. García-Hemme**, K. M. Yu, P. Wahnón, G. González-Díaz, W. Walukiewicz
 Revista: **Applied Physics Letters**
 Número y Año: 106, 182101 (2014)

Título: *“Energy levels distribution in supersaturated silicon with titanium for photovoltaic applications”*
 Autores: E. Pérez, H. Castán, H. García, S. Dueñas, L. Bailón, D. Montero, R. García-Hernansanz, **E. García-Hemme**, J. Olea, G. González-Díaz
 Revista: **Applied Physics Letters**
 Número y Año: 106, 182101 (2014)

Título: *“Room-temperature operation of a titanium supersaturated silicon-based infrared photodetector”*
 Autores: **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz
 Revista: **Applied Physics Letters**
 Número y Año: 104, 211105 (2014)

Título: *“Double ion implantation and pulsed laser melting processes for third generation solar cells”*
 Autores: **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, P. Wahnón, K. Sánchez, P. Palacios, G. González-Díaz
 Revista: **International Journal of Photoenergy**
 Número y Año: 473196 (2013)

Título: *“Far infrared photoconductivity in a silicon based material: Vanadium supersaturated silicon”*
 Autores: **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz
 Revista: **Applied Physics Letters**
 Número y Año: 103, 032101 (2013)

Título: *“Ruling out the impact of defects on the below band gap photoconductivity of Ti supersaturated Si”*
 Autores: J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, I. Mártil, G. González-Díaz
 Revista: **Journal of Applied Physics**
 Número y Año: 114, 053110 (2013)

- Título: *“Electrical decoupling effect on intermediate band Ti-implanted silicon layers”*
 Autores: D. Pastor, J. Olea, A. del Prado, **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, I. Mártil, G. González-Díaz.
 Revista: **Journal of Physics D: Applied Physics**
 Número y Año: 46, 135108 (2013)
- Título: *“Experimental verification of intermediate band formation on titanium-implanted silicon”*
 Autores: H. Castán, E. Pérez, H. García, S. Dueñas, L. Bailón, J. Olea, D. Pastor, **E. García-Hemme**, M. Irigoyen, G. González-Díaz.
 Revista: **Journal of Applied Physics**
 Número y Año: 113, 024104 (2013)
- Título: *“Sub-bandgap spectral photo-response analysis of Ti supersaturated Si”*
 Autores: **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, G. González.
 Revista: **Applied Physics Letters**
 Número y Año: 101, 192101 (2012)
- Título: *“Low temperature intermediate band metallic behavior of Ti implanted Si”*
 Autores: J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, **E. García-Hemme**, I. Mártil and G. González-Díaz
 Revista: **Thin Solid Films**
 Número y Año: 520, 6614 – 6618 (2012)
- Título: *“Insulator to metallic transition due to intermediate band formation in Ti-implanted silicon”*
 Autores: D. Pastor, J. Olea, A. del Prado, **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz and G. González-Díaz
 Revista: **Solar Energy Materials and Solar Cells**
 Número y Año: 104, 159 – 164 (2012)
- Título: *“Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich Cu₂ZnSnS₄ Solar Cells”*
 Autores: A. Fairbrother, **E. García-Hemme**, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarín, D. Sylla, L. Calvo-Barrio, M. Espíndola-Rodríguez, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo
 Revista: **Journal of the American chemical society**
 Número y Año: 134, 19 (2012)

LISTA DE PUBLICACIONES

Título: *“UV and Visible-Raman structural study of Ti implanted silicon layers for intermediate band formation”*
Autores: D. Pastor, J. Olea, A. del Prado, **E. García-Hemme**, I. Mártil and G. González-Díaz
Revista: **Semiconductor Science and Technology**
Número y Año: 26, 115003 (2011)

CONGRESOS

Título: *“Effects of the d-donor level of vanadium on the properties of $Zn_{1-x}V_xO$ ”*
 Congreso: MRS Fall Meeting
 Lugar: Boston, USA
 Fecha: 1-5, Diciembre 2015
 Autores: **E. García-Hemme**, K. M. Yu, W. Walukiewicz
 Contribución: Presentación Oral

Título: *“Amorphous/crystalline silicon interface characterization by capacitance and conductance measurements”*
 Congreso: 10th Spanish Conference Electron Devices (CDE14).
 Lugar: Aranjuez, Spain.
 Fecha: 11-13, Febrero 2015.
 Autores: R. García-Hernansanz, **E. García-Hemme**, D. Montero-Álvarez, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, J. Olea
 Contribución: Presentación Oral.

Título: *“Multiphonon Raman Scattering in He-Irradiated InGaN Alloys”*
 Congreso: MRS Fall Meeting
 Lugar: Boston, USA
 Fecha: 1-6, Diciembre 2013
 Autores: N. Domenech-Amador; R. Cusco; L. Artus; **E. Garcia-Hemme**; R. García-Hernansanz; G. Gonzalez-Diaz; J. Gandhi; A. Bensaoula.
 Contribución: Presentación Oral

Título: *“Towards a new generation of solar cells: silicon supersaturated with titanium or vanadium”*
 Congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física.
 Lugar: Valencia, Spain.
 Fecha: 15-19, Julio 2013.
 Autores: **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, P. Wahnón, G. González-Díaz.
 Contribución: Invitada.

CONGRESOS

Título: *“Intermediate band for solar cells. Transition metals supersaturated Silicon approach”*
Congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física.
Lugar: Valencia, Spain.
Fecha: 15-19, Julio 2013.
Autores: Gonzalez-Diaz, G; Martil, I; del Prado, A; Pastor, D; Olea, J; **García-Hemme, E**; Garcia-Hernansanz, R; Wahnnon, P.
Contribución: Invitada.

Título: *“The Intermediate Band approach in the third solar cell generation context”*
Congreso: 9th Spanish Conference Electron Devices (CDE13).
Lugar: Valladolid, Spain.
Fecha: 12-14, Febrero 2013.
Autores: G. González-Díaz, I. Mártil, A. del Prado, D. Pastor, J. Olea, **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, P. Wahnón.
Contribución: Invitada.

Título: *“Electrical properties of silicon supersaturated with titanium or vanadium for intermediate band material”*
Congreso: 9th Spanish Conference Electron Devices (CDE13).
Lugar: Valladolid, Spain.
Fecha: 12-14, Febrero 2013.
Autores: **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, I. Mártil, G. González-Díaz, P. Wahnón.
Contribución: Poster.

Título: *“Hydrogenated amorphous silicon deposited by high pressure sputtering for HIT solar cells”*
Congreso: 9th Spanish Conference Electron Devices (CDE13).
Lugar: Valladolid, Spain.
Fecha: 12-14, Febrero 2013.
Autores: R. García-Hernansanz, **E. García-Hemme**, J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, F.J. Ferrer.
Contribución: Poster.

Título: *“Study of the electrical behavior in Intermediate Band-Si junctions”*
Congreso: MRS Fall Meeting
Lugar: Boston, USA
Fecha: 25-30, Noviembre 2012
Autores: D. Pastor, J. Olea, R. García-Hernansanz, **E. García-Hemme**, A. del Prado, I. Mártil and G. González-Díaz
Contribución: Poster.

Título: *“Metallic intermediate band behavior in supersaturated Si layers with Ti”*
 Congreso: Gordon Research Conference on Defects in Semiconductors
 Lugar: New England, USA
 Fecha: 12-17, Agosto 2012
 Autores: D. Pastor, J. Olea, R. García-Hernansanz, **E. García-Hemme**, A. del Prado, I. Mártil and G. González-Díaz
 Contribución: Poster.

Título: *“Ti implanted Si layers after pulsed laser melting processes for intermediate band photovoltaics”*
 Congreso: 3rd Black Silicon Symposium
 Lugar: Albany, USA
 Fecha: 9-10, Agosto 2012
 Autores: D. Pastor, J. Olea, **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, A. del Prado, I. Mártil and G. González-Díaz
 Contribución: Presentación Oral.

Título: *“Ion Implantation and Pulsed Laser Melting processing for the development of an Intermediate Band Material”*
 Congreso: 19th International Conference on Ion Implantation Technology (IIT)
 Lugar: Valladolid, Spain.
 Fecha: 25-29, Junio 2012
 Autores: **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, J. Olea, D. Pastor, I. Mártil, G. González-Díaz.
 Contribución: Presentación Oral.

Título: *“Electrical properties of intermediate band (IB) silicon solar cells obtained by titanium ion implantation”*
 Congreso: 19th International Conference on Ion Implantation Technology (IIT)
 Lugar: Valladolid, Spain.
 Fecha: 25-29, Junio 2012
 Autores: H. Castán, E. Perez, H. García, S. Dueñas, L. Bailón, J. Olea, D. Pastor, **E. García-Hemme**, M. Irigoyen and G. González-Díaz.
 Contribución: Presentación Oral.

CONGRESOS

Título: *“Development of an alternative selective etching for the improvement of the conversion efficiency of Zn-rich Cu₂ZnSnS₄ solar cells”*
Congreso: European Materials Research Society Spring Meeting. Bilateral Conference on Energy (EMRS)
Lugar: Strassbourg, France.
Fecha: 14-18, Mayo 2012
Autores: A. Fairbrother, **E. García-Hemme**, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarín, D. Sylla, L. Calvo-Barrio, M. Espíndola-Rodríguez, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo.
Contribución: Presentación Oral.

Título: *“Spectral photoconductivity of Ti intermediate band in Si”*
Congreso: European Materials Research Society Spring Meeting. Bilateral Conference on Energy (EMRS)
Lugar: Nice, France.
Fecha: 10-12, Mayo 2011.
Autores: J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, **E. García-Hemme**, I. Mártil and G. González-Díaz.
Contribución: Presentación Oral.

Título: *“Low temperature intermediate band metallic behavior of Ti implanted Si”*
Congreso: European Materials Research Society Spring Meeting. Bilateral Conference on Energy (EMRS)
Lugar: Nice, France.
Fecha: 10-12, Mayo 2011.
Autores: J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, **E. García-Hemme**, I. Mártil and G. González-Díaz.
Contribución: Poster.

Título: *“Rapid Thermal Annealing of Ti implanted Silicon above the Mott limit”*
Congreso: European Materials Research Society Spring Meeting. Bilateral Conference on Energy (EMRS)
Lugar: Nice, France.
Fecha: 10-12, Mayo 2011.
Autores: J. Olea, D. Pastor, A. del Prado, **E. García-Hemme**, I. Mártil and G. González-Díaz.
Contribución: Poster.

Título: *“Insulator-Metallic Transition in Ti implanted Silicon Layers for Intermediate Band”*
Congreso: 8th Spanish Conference Electron Devices (CDE11).
Lugar: Palma de Mallorca, Spain.
Fecha: 8-11, Febrero 2011.
Autores: D. Pastor, J. Olea, A. del Prado, **E. García-Hemme**, I. Mártil and G. González-Díaz.
Contribución: Presentación Oral.

Título: *“Visible and UV Raman Scattering Study of Lattice Recovery on Ti implanted Silicon Layers”*
Congreso: 8th Spanish Conference Electron Devices (CDE11).
Lugar: Palma de Mallorca, Spain.
Fecha: 8-11, Febrero 2011.
Autores: D. Pastor, J. Olea, A. del Prado, **E. García-Hemme**, I. Mártil and G. González-Díaz, J. Ibáñez, R. Cuscó, L. Artús.
Contribución: Poster.

PATENTES

Título: *“Silicon device for the detection of visible and infrared radiation at room temperature”*
ID. Patente: P201400241
Fecha: 27, Marzo 2014.
Autores: J. Olea, G. González-Díaz, I. Mártil, D. Pastor, **E. García-Hemme**, R. García-Hernansanz, A. del Prado, P. Fernández, R. Cimas, A. Martí and A. Luque.

